

**Beitrag zum Eliminierungsmechanismus der nucleophilen
aromatischen Substitution**

Wilhelm Mack

BEITRAG ZUM ELIMINIERUNGSMECHANISMUS DER NUCLEOPHILEN
AROMATISCHEN SUBSTITUTION

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Wilhelm Mack

aus

München

Juli 1959

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: **2.9. JULI 1959**

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken meines Vaters



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555215_0063

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Dezember 1956 bis März 1959 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer darf ich an dieser Stelle für jederzeit freundlich gewährten Rat und die mir zuteilgewordene ausserordentliche Förderung und Unterstützung sowie für die Gewährung ausgezeichneten Arbeitsbedingungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Meine besondere Anerkennung gebührt Frl. N. Bleeker und Frl. E. Aneser für ihre geschickte und tatkräftige Mithilfe bei der Durchführung der kinetischen Messungen.

Herrn Dr. J. Sauer schulde ich Dank für viele nützliche Ratschläge.

Frl. I. Ziegler, Frl. E. Aneser, Frl. N. Bleeker und Herrn H. Huber gilt mein Dank für ihre Hilfe bei den infrarotspektroskopischen Messungen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Theoretischer Teil

I. Einleitung. A) Der Eliminierungsmechanismus der nucleophilen, aromatischen Substitution	1
B) Mechanismen der Arinbildung	5
II. Kinetik der Arinbildung aus Arylbromiden mit Lithium-piperidid ...	9
A) Variation des Arylbromids	9
B) Verhalten der Bromstilbene	13
C) Zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration an sekundärer Base	14
III. Komplexe aus Lithium-piperidid und Lithium-halogeniden in ätherischer Lösung	18
IV. Konkurrenzaddition von Basengemischen an Arine	26
A) Der Nachweis des Arins als Zwischenstufe im Energieprofil	26
1) Kriterien für Zwischenstufen	26
2) Die katalytische Phenylierung	27
3) Die quantitative Konkurrenz von Phenyl-lithium und Lithium-piperidid um Benz-in	28
B) Die unterschiedliche Selektivität der Arine	31
1) Konkurrenzversuche mit 1,2-Naphth-in und 9,10-Phenanthr-in	31
2) Zur elektronischen Struktur der Arine	33
C) Beiträge zur Nucleophilitätsskala gegenüber 9,10-Phenanthr-in	37
a) Qualitative Untersuchung	37
b) Quantitative Untersuchung	39
1) Lithium-amide sekundärer Basen	39
2) Lithium-thiophenolat	41
3) Lithium-piperidid und Piperidin	42
4) Diskussion	48
V. Konkurrierende Substitutionsmechanismen bei 1-Fluornaphthalin ...	50
VI. Das Cyclohexin	56

Experimenteller Teil

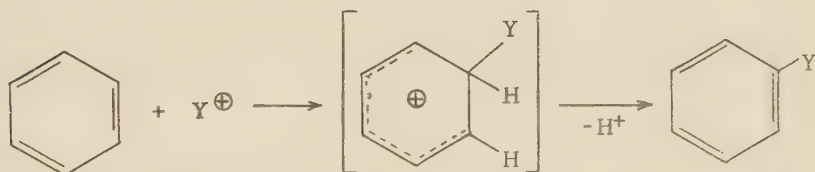
A) Allgemeines	61
B) Darstellung einiger Ausgangssubstanzen	62
C) Die Bestimmung des Lithium-phenyl-Gehaltes	63
D) Kinetische Messungen	65
E) Komplexbildung des Lithium-piperidids mit Lithiumbromid	67
F) Komplexbildung des Lithium-piperidids mit Lithiumjodid	70
G) Konkurrenzversuche der Halogenbenzole mit Lithium-piperidid und Lithium-phenyl	72
H) Konkurrenzversuche des 1-Fluornaphthalins mit Lithium-piperidid und Lithium-phenyl	76
J) Konkurrenzversuche des 9-Chlorphenanthrens mit Lithium-piperidid und Lithium-phenyl	78
K) Konkurrenzadditionen verschiedener Basen an Benz-in	78
1) Umsetzung von Lithium-methylanilid mit Chlorbenzol	78
2) Umsetzung von Natrium-methylanilid mit Chlorbenzol	79
3) Konkurrenzversuch Lithium-piperidid/Lithium-phenolat	79
4) Konkurrenzversuch Lithium-piperidid/Lithium-methylanilid	80
5) Konkurrenzversuch Lithium-piperidid/Lithium-thiophenolat	80
6) Konkurrenzversuch Lithium-piperidid/Dimethylanilin	81
7) Konkurrenzversuch Lithium-piperidid/N-Phenylpiperidin	81
8) Konkurrenzversuch Lithium-piperidid/Lithium-tert.-butylat	81
9) Umsetzung von Chlorbenzol mit Lithium-piperidid bei Gegen- wart von Phenylazid	82
L) Konkurrenzversuche des 9-Bromphenanthrens mit Lithium- piperidid und Lithium-N-methyl-anilid	82
M) Konkurrenzversuche des 9-Bromphenanthrens mit Lithium- piperidid und Lithium-dicyclohexylamid	85
N) Konkurrenzversuche des 9-Bromphenanthrens mit Lithium- piperidid und Lithium-thiophenolat	86
O) Versuche zur Additionsfähigkeit des Piperidins an 9,10-Phenanthr-in	88
P) Umsetzung von 1-Fluornaphthalin mit Lithium-piperidid und Piperidin in wechselnden Konzentrationen	90
Q) Versuche mit Dibrom-cyclohexen	94
Literaturverzeichnis	97

THEORETISCHER THEIL

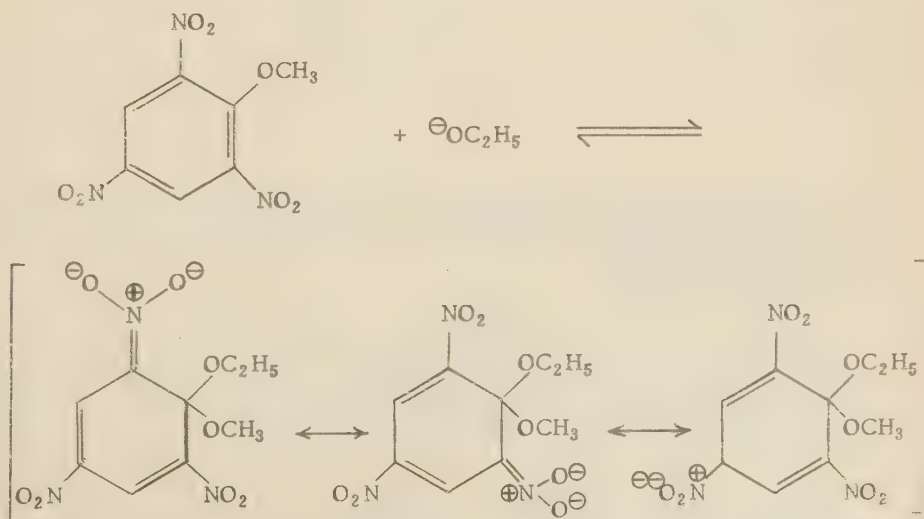
I) Einleitung

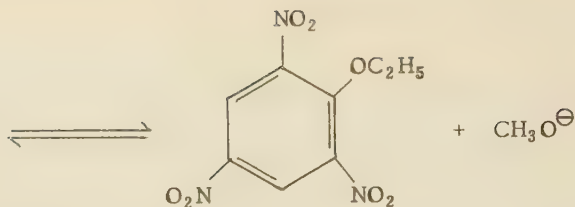
A) Der Eliminierungsmechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution

Die Chemie der aromatischen Verbindungen wird von der nucleophilen und elektrophilen Substitution beherrscht, eine Einteilung, die auf dem Elektronenzustand des angreifenden Teilchens beruht. Während bei der elektrophilen Substitution der Reaktionsablauf durch folgendes Formelschema schon seit längerer Zeit geklärt ist, verursachte bei der nucleophilen Substitution das hier häufig beobachtete Auftreten von isomeren Reaktionsprodukten bis in die jüngste Zeit hinein Unklarheiten.



Dass zumindest ein Teil der nucleophilen Substitutionen dem gleichen Formeltyp wie die elektrophile Substitution gehorcht, geht aus einem von J. MEISENHEIMER gefassten Additionsprodukt von Kaliumalkoholat an 2,4,6-Trinitroanisole hervor (Lit. 1).

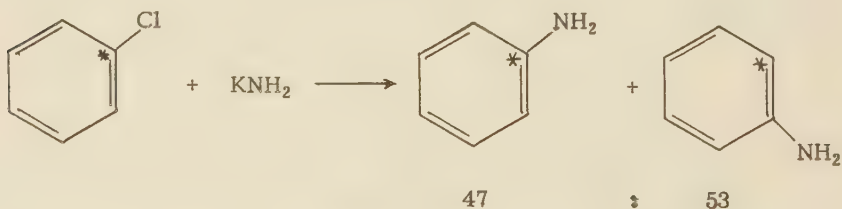




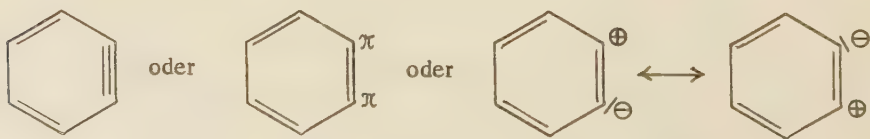
Die negative Ladung des Alkoholatanions kann in diesem Fall von den drei ortho- bzw. paraständigen Nitrogruppen im mesomeren Effekt übernommen werden. Das Prinzip der grösstmöglichen Strukturerhaltung bleibt in diesen und ähnlichen Fällen gewahrt.

Ohne aktivierende Gruppen im Molekül bedarf die nucleophile Substitution energischer Bedingungen; häufig vollzieht sich die Reaktion unter Umlagerung. So liefern die drei isomeren Dichlorbenzole mit Kaliumdiphenylamid ein und dasselbe Tetraphenyl-m-phenyldiamin. Auffallend war, dass sich die Umlagerungen immer nur auf die Nachbarstellungen bezogen.

Bei symmetrischen Molekülen wie Chlorbenzol beobachtete J.D. ROBERTS 1953 mittels ^{14}C -Markierung, dass das Ausmass der "Umlagerung" in die Ortho-Position 50% recht nahe kam (Lit. 2).



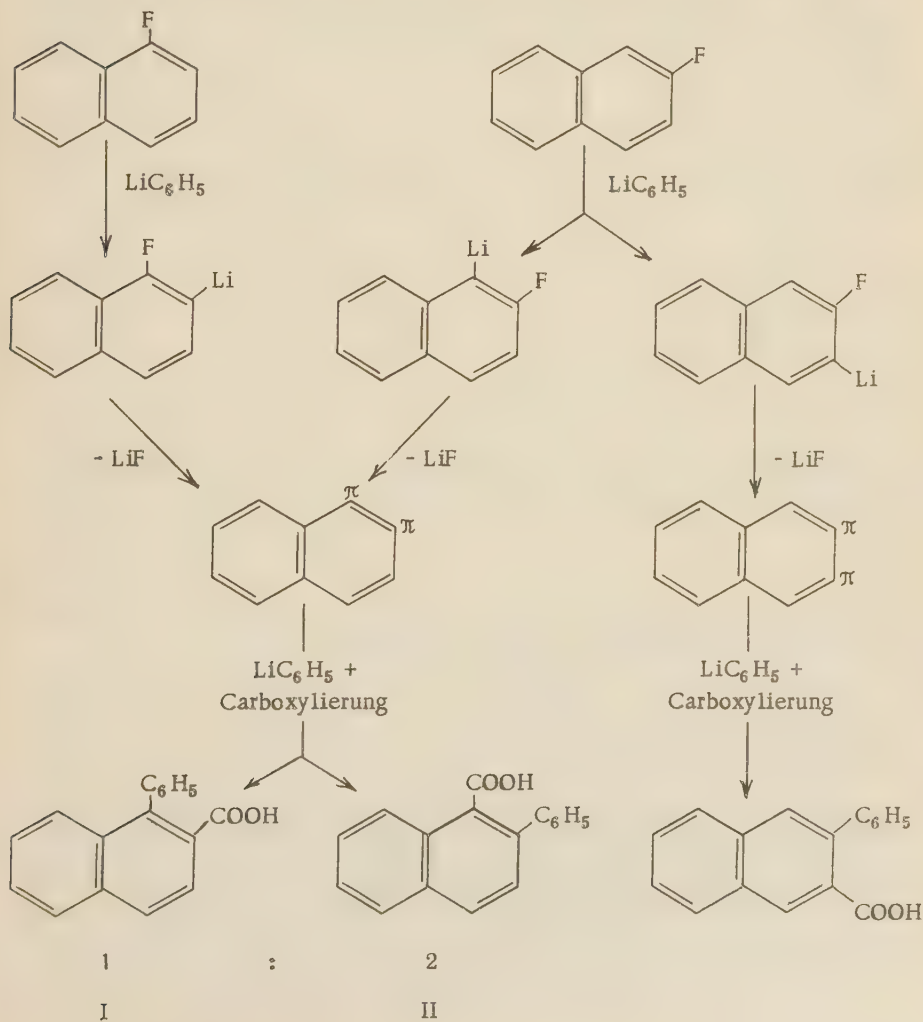
Die Erklärung wurde von ROBERTS mit der Einführung einer bindungssymmetrischen Zwischenstufe gegeben, symbolisiert mit einer in den Benzolkern einbezogenen Dreifachbindung.



ROBERTS nannte dieses Teilchen "benzyne". Von WITTIG wurde der Name Dehydrobenzol vorgeschlagen.

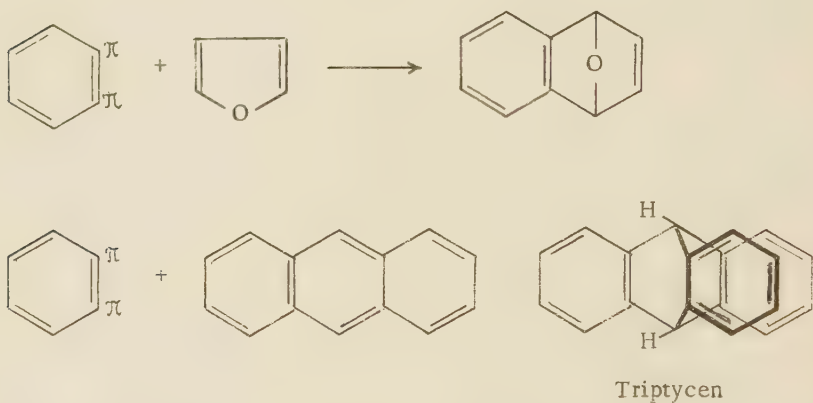
Die erheblichen stereochemischen Bedenken, die gegen die Einführung des gestreckt gebauten Acetylenbauelements in den Benzolkern vorgebracht wurden, konnten in jüngster Zeit durch INGOLD und KING mittels spektraler Untersuchungen über die Anregungszustände des Acetylens gemildert werden (Lit. 3).

Auf besonders eindrucksvolle Weise gelang R. HUISGEN und H. RIST 1954 der Nachweis der Arine bei der Umsetzung der Halogenaromaten mit lithium-organischen Verbindungen. Als Beispiel sei die Reaktion des Fluornaphthalins mit überschüssigem Lithium-phenyl und anschließender Carboxylierung angeführt (Lit. 4).



Das Auftreten der Phenyl-naphthoesäuren I und II im annähernd gleichen Verhältnis, unabhängig ob von 1-Fluor- oder 2-Fluornaphthalin ausgegangen wurde, zwingt zu der Annahme einer bindungssymmetrischen Zwischenstufe, in diesem Fall des Naphthⁿinsⁿ. Das Ergebnis wurde später von R. HUISGEN und J. SAUER noch weiter gefestigt und ausgebaut durch Umsatz der 1- und 2-Halogennaphthaline mit Lithium-piperidid. Das Auftreten fast genau gleicher Isomerenverhältnisse der Naphthylpiperidine, unabhängig von der Art des Halogens und seiner Stellung am Kern, fordert das 1,2-Naphthⁿin auch bei dieser Reaktion.

G. WITTIG und R. LUDWIG gelang es, das Arin nach Freisetzung aus o-Bromfluorbenzol mit Magnesium bzw. Lithiumamalgam mittels Furan oder Anthracen abzufangen, eine Reaktion, die den stark dienophilen Charakter des Teilchens demonstrierte (Lit. 5).



Ohne Zusatz derartiger Komponenten wurden die Selbstkondensationsprodukte Triphenylen und Diphenylen in 3% bzw. 24% Ausbeute gefasst.

Auch der technische "Druck-Phenol-Prozess", d.h. die Hydrolyse des Chlorbenzols mit wässriger Natronlauge bei 370°, verläuft zum überwiegenden Teil über Benz-in als Zwischenstufe wie durch ¹⁴C-Markierung gesichert (Lit. 28).

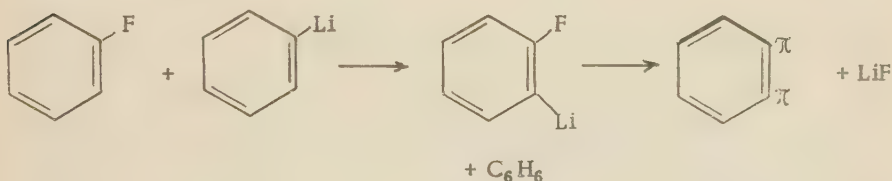
Einen theoretisch wie präparativ gleichermassen interessanten Beitrag zum Arinproblem konnten in jüngster Zeit R. HUISGEN und H. KÖNIG leisten, die das Arin zu intramolekularen Ringschlüssen heranzogen und dabei eine grosse Zahl der verschiedenartigsten Heterocyclen aufbauen konnten (Lit. 6).

B) Mechanismen der Arinbildung

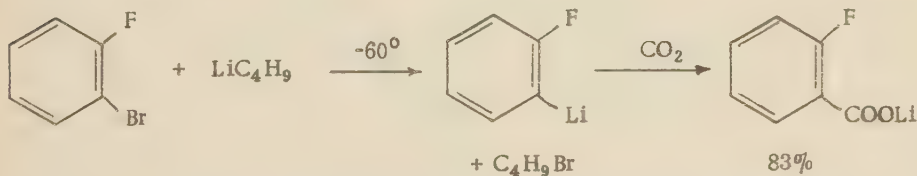
Je nach Art des Arylhalogenids diskutierte J.D. ROBERTS für die Arinbildung zwei Mechanismen (Lit. 7). Bei Fluor- und Chlorverbindungen nimmt ROBERTS einen Zweistufenmechanismus, bei Brom- und Jodverbindungen einen sog. "Concerted Mechanismus" an. Diese Aufteilung, von ROBERTS auf Grund von kinetischen Isotopeneffekten und H-D-Austauschversuchen vorgeschlagen, erscheint in dem von uns untersuchten System allerdings nicht zwingend notwendig. Die bisher bekanntgewordenen Ergebnisse lassen sich genau so gut mit dem Zweistufenmechanismus allein erklären, über den gleichzeitig vertiefte Erkenntnisse gewonnen werden konnten.

Zweistufenmechanismus:

Primärschritt ist hierbei eine durch den induktiven Effekt des Halogens erleichterte Metallierung in Ortho-Stellung, gefolgt von einer Lithiumhalogenid-Abspaltung unter Freisetzung des Arins:



Die Existenzfähigkeit derartiger Metallierungsprodukte konnte von GILMAN durch Carboxylierung des Reaktionsproduktes aus o-Bromfluorbenzol und n-Butyllithium nachgewiesen werden (Lit. 8).



Die Lebensdauer dieser Verbindungen ist allerdings sehr klein, GILMAN musste vom Fluor- zum Bromderivat hin sich immer tieferen Temperaturen bedienen (-60° bis -100°) um sie kurze Zeit unzersetzt handhaben zu können.

Da die Addition von Basen an das Arin ebenfalls momentan verläuft, stellt in der Gesamtreaktion die Metallierung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar und ist somit einer kinetischen Untersuchung zugänglich.

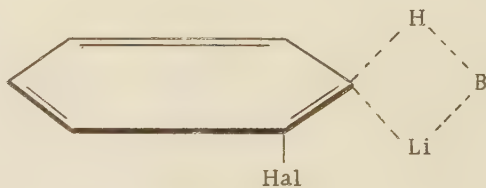
Eine mit zunehmenden induktiven Effekt des Halogens zu erwartende ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit, bedingt durch eine Acidifizierung des o-ständigen H-Atoms, konnte von R. HUISGEN und J. SAUER bestätigt werden (Lit. 9).

Tabelle 1

Werte der RG-Konstanten $10^5 \cdot k_2$ ($\text{sec}^{-1} \text{Mol}^{-1} \text{Ltr.}$) für die Reaktion der Halogenbenzole mit Phenyl-lithium bzw. Lithium-piperidid in Äther bei 20°

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-F}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-J}$
$\text{Li-C}_6\text{H}_5$	4.08	0.40	0.487	0.28
$\text{Li-NC}_5\text{H}_{10}$ (ohne Piperidin)	110	27.3	44.6	17.2

Überraschend war das Ergebnis, dass die schwächere Base Lithium-piperidid das Arin um zwei bis drei Zehnerpotenzen schneller in Freiheit setzt als Lithium-phenyl, ein Ergebnis, das deutlich zeigt, dass die Metallierung nicht als einfache Säure-Base-Reaktion aufgefasst werden darf. Nach Ansicht der Autoren passiert die Metallierung einen viergliedrigen Ring als Übergangszustand. Lithium-piperidid verfügt im Gegensatz zu Lithium-phenyl in der kovalenten Form noch über ein freies Elektronenpaar. Es ist möglich, dass dieses Strukturmerkmal die Bildung des Übergangszustandes, in dem die Base mit einer um 1 höheren Koordinationszahl erscheint, erleichtert.



Nach R. HUISGEN und J. SAUER (Lit. 13) vollzieht sich die Substitution der Halogenaromaten mit Lithium-dialkylamiden mit wesentlich höheren Ausbeuten, wenn die ätherische Lösung gleichzeitig das freie sekundäre Amin enthält. Die einleuchtende Erklärung liegt in der Unterdrückung sekundärer Reaktionen des o-Lithium-aryl-dialkylamids, aus der Addition des Lithiumamids an das Arin hervorgehend. Der Einfluss der Base auf die Bruttogeschwindigkeit der Freisetzung des Arins wurde im System Halogenbenzol + Lithium-piperidid untersucht.

Abb. 1 unterrichtet über die erhaltenen Ergebnisse:

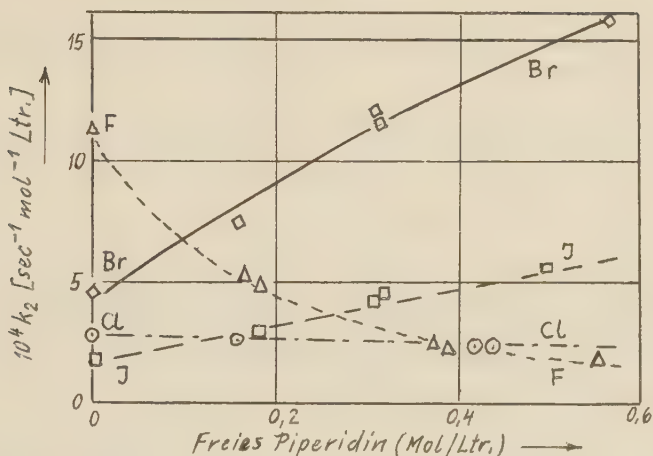
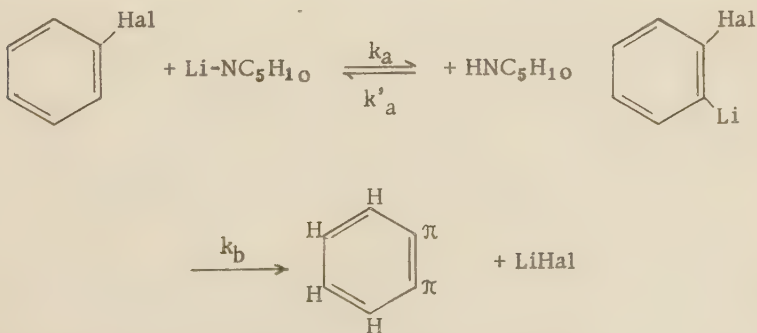


Abb. 1 Einfluss des freien Piperidins auf die RG-Konstanten der Benz-in-Bildung aus Halogenbenzol mit Lithium-piperidid in Äther bei 20°

Das entsprechend dem unten aufgeführten Formelschema postulierte Metallierungsgleichgewicht bietet nach R. HUISGEN und J. SAUER eine einfache Interpretation für die vom freien Piperidin hervorgerufene Senkung der RG-Konstanten des Fluorbenzols. Überschüssiges Piperidin vermag die Gleichgewichtskonzentration an o-Li-Fluorbenzol zu vermindern und senkt so die RG der Reaktion .



Beim Übergang zu Brom- und Jodbenzol erfährt k_a eine Verminderung, k_b dagegen, wie bereits auf S. 5 gezeigt, eine Steigerung. Jetzt verliert die Entmetallierung mit k'_a an Bedeutung; an die Metallierung schliesst sich nun, da

$k_b \gg k'_a$, die Lithiumhalogenid-Abspaltung als rasche Folgereaktion an. Für die bei Brom- und Jodbenzol beobachtete Förderung der RG durch freies Piperidin ziehen die Autoren neben einer Solvatationswirkung die Möglichkeit eines Eingreifens der sekundären Base in den RG-bestimmenden Akt der Metallierung wie es Abb. 3 (S.16) zeigt, in Betracht.

Meine Aufgabe bestand zunächst darin, einige weitere Konsequenzen des skizzierten Zweistufenmechanismus der Arin-Bildung zu prüfen. Bei Variation des Arylrestes sollte die Geschwindigkeit der Arin-Freisetzung mit der Acidität der CH-Bindung in o-Position zum Halogen zunehmen.

Des weiteren galt es, eine von J. SAUER (Diss. München) aufgefundene Abweichung der Arinbildung aus Halogenbenzol und Lithium-piperidid von der 2.Reaktionsordnung zu klären. Starke Komplexe zwischen Lithium-piperidid und Lithiumhalogeniden, nicht mehr zur Halogenwasserstoffabspaltung aus Halogenbenzolen befähigt, erwiesen sich für die Selbsthemmung verantwortlich.

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit gilt der Reaktivität der Arine. Konkurrenzversuche von Basengemischen um Arine ermöglichten nicht nur den unzweideutigen Nachweis der Zwischenstufe bei den Substitutionen mit Eliminierung, sie führten auch zur spezifischen Skala der nucleophilen Agentien gegenüber Arin als Standard-Lewisäure. Schliesslich glückte im Vergleich der Selektivitäten verschiedener Arine ein überraschender Einblick in die elektronische Natur dieser Zwischenstufe.

Den Abschluss bildet eine kleine Studie über das "Cyclohexin", die Grenzen des Eliminierungsmechanismus der nucleophilen Substitution betreffend.

II) Kinetik der Arinbildung aus Arylbromiden mit Lithium-piperidid

A) Variation des Arylbromids

Die kinetischen Untersuchungen von R. HUISGEN und J. SAUER (Lit. 9) zur Freisetzung des Arins aus Halogenaromaten mit Lithium-dialkylamiden bezogen sich auf drei Variationen: Die Natur des Lithium-dialkylamids, den Einfluss überschüssiger sekundärer Basen und die Natur des Halogens. Die wichtigsten Konsequenzen wurden eingangs schon erwähnt.

Wenn wirklich die Metallierung des Halogenaromaten in der o-Position stets der RG-diktierende Schritt der Arinbildung ist, dann sollte bei Variation des Aryls die Geschwindigkeitsfolge von der Acidität der zugrunde liegenden aromatischen Verbindungen bestimmt werden. Die experimentellen Daten über die relative Acidität aromatischer Kohlenwasserstoffe sind so mager, dass ich mich mit einer theoretischen Diskussion des Substituenteneinflusses begnügen musste.

Ich wählte das System Arylbromid + Lithium-piperidid in Äther bei 20°, da hier die RG-Konstanten in bequem messbarer Größenordnung lagen. Die Verwendung von 2 Äquiv. Lithium-piperidid gab Konzentrations-Zeit-Funktionen, die sich nach dem Gesetz der 2. Ordnung auswerten liessen. Zusatz einer zum Lithium-piperidid äquivalenten Menge Piperidin unterdrückte die Harzbildung. Das Fortschreiten der Reaktion wurde wie bei J. SAUER durch potentiometrische Titration des freigesetzten Bromid-Ions in dem Ansatz entnommener Proben verfolgt. Um die Vergleichbarkeit mit SAUERs Resultaten zu sichern, wurde auch von mir aus Brombenzol bereitetes, also LiBr-haltiges Lithium-phenyl verwendet.

Zu beachten ist, dass die so erhaltenen k_2 -Werte nur scheinbare Geschwindigkeitskonstanten darstellen. Die wirklichen k_2 -Werte liegen um etwa den Faktor 5 höher. Der Grund dafür liegt in einer Komplexbildung des Lithium-piperidids mit LiBr. Der Komplex $\text{LiNC}_5\text{H}_{10} \cdot \text{LiBr}$ vermag teilweise zu dissoziieren und nur das unkomplexe Lithium-piperidid ist zur Arinfreisetzung fähig. Eine ausführliche Beschreibung der Verhältnisse findet sich im folgenden Kapitel. Auf die Vergleichbarkeit der Werte untereinander haben diese Befunde keinen nachteiligen Einfluss. Unter diesen Standardbedingungen wurden die RG-Konstanten der Tab. 2 (s.S. 10) erhalten.

Ausgehend vom Grundkörper der Reihe, dem Brombenzol, mit einem k_2 -Wert von $117 \cdot 10^{-5}$ fällt auf, dass Substitution des Kerns durch eine Methylgruppe die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert, und zwar umsomehr, je näher diese dem Bromatom steht. So zeigt z.B. p-Bromtoluol einen k_2 -Wert von $52.8 \cdot 10^{-5}$, während o-Bromtoluol nur noch $29.0 \cdot 10^{-5}$ aufweist. m-Bromtoluol mit $42.5 \cdot 10^{-5}$ liegt in der Mitte.

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten der Arin-Freisetzung aus Arylbromiden
mit bromidhaltigem Lithium-piperidid bei 20°

Verbindung (Ar-Br)	Konzentrationen in Mol/Ltr.			$10^5 \cdot k_2$ (Mol ⁻¹ sec ⁻¹ Ltr.)
	Ar-Br	LiPip	HPip	
Brombenzol	0.154	0.309	0.309	117
o-Bromtoluol	0.169	0.397	0.397	29.0
m-Bromtoluol	0.188	0.364	0.364	42.5
p-Bromtoluol	0.169	0.394	0.394	52.8
o-Bromanisol	0.057	0.105	0.105	80.8
m-Bromanisol	0.014	0.028	0.028	~ 25000
p-Bromanisol	0.150	0.300	0.300	139.5
o-Bromdimethylanilin	0.057	0.110	0.110	33.7
m-Bromdimethylanilin	0.15	0.310	0.310	427
p-Bromdimethylanilin	0.150	0.300	0.300	26.7
m-Bromdiphenyl	0.133	0.31	0.31	157
p-Bromdiphenyl	0.122	0.31	0.31	300
m-Chlorbrombenzol	0.050	0.102	0.102	> 40000
m-Jodbrombenzol	0.051	0.098	0.098	> 40000
3,5-Dimethyl-4-methoxy-brombenzol	0.123	0.246	0.246	30.8
1-Bromnaphthalin	0.140	0.290	0.290	395
2-Bromnaphthalin	0.124	0.292	0.292	672
1-Methyl-2-brom-naphthalin	0.065	0.127	0.127	71.6
1-Methyl-4-brom-naphthalin	0.063	0.127	0.127	190
9-Bromphenanthren	0.0172	0.0637	0.0637	2260
3-Brompyren	0.019	0.038	0.038	400
9-Bromanthracen	0.0268	0.057	0.057	2210

Die Methylgruppe ist ein durch induktiven Effekt und Hyperkonjugation elektronenspendender Substituent. Mit zunehmender Elektronenzufuhr wird die Bereitschaft des aromatischen Kerns, die bei der Protonenabgabe zurückbleibende anionische Ladung oder einen Teil davon zu übernehmen, geringer.

Ersetzt man die elektronenabstossende Methylgruppe durch den elektronenanziehenden Phenylrest, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf Brombenzol, um über das Doppelte erhöht. k_2 hat beim p-Bromdiphenyl einen Wert von $300 \cdot 10^{-5}$. Die Abspaltung des Protons bei der Arinbildung wird also durch

den induktiven Substituenteneffekt in nicht unbeträchtlichem Masse beeinflusst, und zwar in dem theoretisch vorauszusagenden Sinn.

Besonderes Interesse beanspruchen die RG-Daten der Methoxy- und Dimethylaminoverbindungen. Die Methoxygruppe in o- oder p-Stellung zum Brom übt einen sehr kleinen beschleunigenden Effekt aus; dabei ist zu berücksichtigen, dass im o-Brom-anisol nur noch ein acides H-Atom neben der C-Br-Bindung vorhanden ist. Die elektronenspendende Dimethylaminogruppe hat in o- oder p-Stellung eine schon stärkere RG-Senkung zur Folge. Dagegen lösen die beiden Substituenten in der m-Stellung eine überraschend grosse RG-Steigerung aus. m-Brom-dimethylanilin reagiert etwa 3.5mal, m-Bromanisol sogar an die 200mal schneller als Brombenzol.

Der steile Abfall induktiver Effekte mit der Entfernung ist hinlänglich bekannt. Dennoch überrascht es, dass zur metallierungsfähigen CH-Bindung m-ständiges CH_3O - (p-Bromanisol) die RG-Konstante nur auf das 1,2fache erhöht, während o-ständiges CH_3O - (m-Bromanisol) eine mindestens 200fache RG-Steigerung auslöst. Noch auffallender ist dieser Effekt bei der Dimethylaminogruppe. Aus einer hemmenden Funktion in m-Position (p-Bromdimethylanilin) wird eine fördernde in o-Stellung (m-Brom-dimethylanilin).

Man kann von vornherein annehmen und Versuche von K. HERBIG in unserem Arbeitskreis haben das auch bestätigt, dass die Metallierung nur an dem den beiden Substituenten o-ständigen Wasserstoffatom eintritt. Die unterschiedliche Wechselwirkung der beiden Substituenten in den Stellungsisomeren scheint mir keine befriedigende Erklärung zu bieten. Es ist verlockend, ein Eingreifen der aktivierenden Gruppe in die Reaktion nach Art von Abb. 2 anzunehmen.

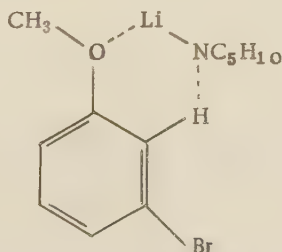
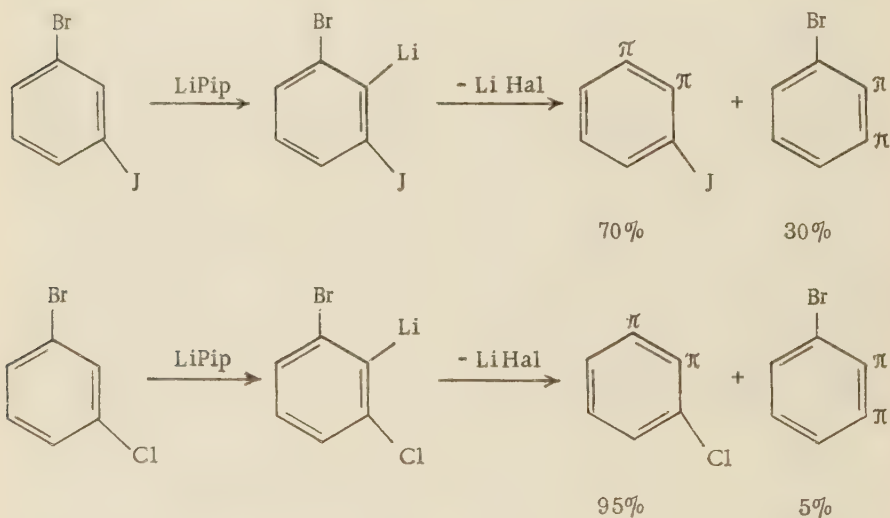


Abb. 2

Die damit zum Ausdruck gebrachte Bindungsbeziehung zwischen Sauerstoff und Lithium einerseits und Stickstoff und Wasserstoff andererseits kann für die grössere Beweglichkeit des o-ständigen H-Atoms verantwortlich gemacht werden. Die Koordination des Sauerstoffs oder Stickstoffs mit dem Lithium führt zu einer positiven

Ladung auf dem Elektronendonator. Mit zunehmender positiver Formalladung wächst bekanntlich die Elektronegativität eines Substituenten, also sein Bestreben zur Elektronenanziehung innerhalb des Molekularverbandes. Der weniger ausgeprägte Einfluss der sperrigeren $N(CH_3)_2$ -Gruppe lässt sich auf sterische Effekte sowie auf den hemmenden mesomeren Effekt dieser Gruppe zurückführen. Ein strenger Beweis für diese Vorstellung lässt sich allerdings aus dem experimentellen Material nicht ableiten.

Noch schneller als m-Brom-anisol und m-Brom-dimethylanilin reagieren m-Cl- und m-J-Brombenzol mit Lithium-piperidid. In beiden Fällen wird bei Anwendung der Base im Unterschuss Bromid bevorzugt abgespalten:



Starke Änderungen der Piperidin-Konzentration und des Verhältnisses LiPip/HPip haben auf das Abspaltungsverhältnis dabei kaum einen Einfluss.

Geht man vom Brombenzol und seinen Derivaten zu Bromiden kondensierter aromatischer Systeme über, so beobachtet man eine starke Reaktionsbeschleunigung, hervorgerufen durch die grössere Acidität der Wasserstoffatome.

Naphthalin ist saurer als Benzol, wie aus der Möglichkeit seiner Metallierung mit Phenyl-natrium hervorgeht; dabei wird besonders die 1-Stellung einbezogen, in der die elektronenanziehende Funktion des benachbarten aromatischen Kerns zur Geltung kommt. Im Einklang damit erleiden Bromnaphthaline die zum Arin führende HBr-Abspaltung rascher als Brombenzol. 2-Bromnaphthalin mit seinem stärker sauren 1-Wasserstoffatom reagiert etwa doppelt so schnell mit Lithium-piperidid als 1-Bromnaphthalin, bei dem der Wasserstoff in 2-Stellung abgelöst werden muss.

Von J. SAUER wurde gefunden, dass 2-Bromnaphthalin mit Lithium-piperidid in Äther kein 2,3-Naphth-in ausbildet (Lit. 22). Die kinetische Untersuchung von 1-Methyl-2-Bromnaphthalin, bei dem die Eliminierungsreaktion nur über das 2,3-Naphth-in ablaufen kann, zeigte, dass diese Verbindung mit Lithium-piperidid 10 mal langsamer reagiert als 2-Bromnaphthalin. Allerdings ist bei dieser Bewertung auch der reaktionsverlangsamende induktive Effekt der Methylgruppe zu berücksichtigen; die starke Desaktivierung der 3-Stellung ist aber trotzdem deutlich zu erkennen.

Eine erhebliche weitere RG-Steigerung wird beim Übergang zum Pyren- und Phenanthrensystem beobachtet. Der Zahlenwert des 9-Bromanthracens wurde in Tab. 2 nur zu Vergleichszwecken aufgenommen. Die Übereinstimmung mit 9-Bromphenanthren ist zufällig. Die nucleophile Substitution folgt in Anthracen-9-Position dem klassischen, additiven Mechanismus.

B) Verhalten der Brom-stilbene

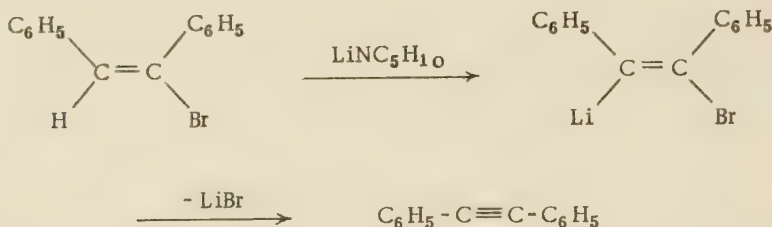
Die höchsten RG-Werte wurden unter den skizzierten Standardbedingungen für cis- und trans-Bromstilben gemessen. Hier wird also ein Bromolefin in den Vergleich einbezogen. Endprodukt der Reaktion, das von beiden Isomeren in fast quantitativer Ausbeute gebildet wird ist dabei Diphenylacetylen. Eine genaue kinetische Verfolgung der Reaktion stiess daher auch bei 0°C und grösstmöglicher Verdünnung auf beträchtliche Schwierigkeiten. Für die cis-Verbindung wurde bei 0°C ein k_2 -Wert von etwa $58000 \cdot 10^{-5}$, für die trans-Verbindung ein solcher von etwa $75000 \cdot 10^{-5}$ ermittelt. Beide Werte sind sicher mit einem erheblichen Fehler belastet.

Zum entsprechenden ungewöhnlichen Ergebnis, dass cis- und trans-Verbindung in der Eliminierung fast gleich schnell sind, kamen bereits S.J. CRISTOL und R.F. HELMREICH (Lit. 20). Die Autoren fanden, dass trans- β -Bromstyrol nur etwa zweimal schneller mit Lithium-phenyl in Äther reagiert als die cis-Verbindung. Mit Lithium-piperidid reagierten die isomeren Bromstyrole auch bei 0°C so schnell, dass kein k_2 -Wert gemessen werden konnte. Schon bei einer nach wenigen Sekunden der Kinetiklösung entnommenen Probe waren 100% Umsatz erreicht.

Die Eliminierungsreaktion der Bromstilbene und Bromstyrole mittels lithium-organischer Verbindungen oder Lithium-amiden steht damit in bemerkenswerten Kontrast zu den üblichen, von Basen ausgelösten Abspaltungsreaktionen. Die als E_2 gekennzeichneten Abspaltungen, die zur Doppelbindung oder zur Dreifachbindung führen, verraten einen starken Vorzug der trans-Abspaltung, die in unserem Fall nur beim Brom-trans-Stilben möglich ist. Diese E_2 -Reaktionen entsprechen einem "concerted" Mechanismus, einem Mehrzentrenprozess, bei dem die Ablösung des Protons synchron mit der Dissoziation des Anions und mit der Bildung der neuen π -Bindung erfolgt. Im Rahmen dieses Mechanismus geniesst die trans-Elimi-

nierung vor der cis-Eliminierung einen Geschwindigkeitsvorzug von vielen Zehnerpotenzen.

Die Abweichung von diesem Schema in unserem Fall kann als starker Hinweis für einen andersartigen Mechanismus gelten. Auch hier möchten wir eine primäre Metallierung der olefinischen CH-Bindung, gefolgt von der üblichen LiBr-Abspaltung, vermuten. Einen Beweis für diese Auffassung, vermag erst der experimentelle Vergleich aromatischer und olefinischer CH-Acidität zu erbringen.



Dass die Bromstilbene nach diesem Mechanismus rascher eliminieren als die Bromaromaten, dürfte mit der hohen Polarisierbarkeit des π -Bindungssystems zusammenhängen. Je höher die "bond order" der Bindung zwischen der acidifizierenden C-Br und der von der Metallierung betroffenen C-H, umso besser wird der induktive Effekt fortgeleitet. Diese Betrachtung macht den RG-Sprung zwischen Brom-naphthalin und Brom-phenanthren ebenso verständlich wie den neuerlichen zu den Brom-stilbenen.

C) Zur Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration an sekundärer Base

Schon oben wurde erwähnt, dass die Umsetzung von Brombenzol mit Lithium-piperidid durch Zusatz von Piperidin eine Beschleunigung erfährt. Neue Messungen an verschiedenen Arylbromiden ergaben nun, dass bei Verwendung von 1 Äquival. LiBr enthaltenden Lithium-piperidid-Lösungen die RG-Konstante gar nicht von der absol. Piperidin-Konzentration abhängt, sondern konstant bleibt, solange das Verhältnis Lithium-piperidid : Piperidin das gleiche bleibt (Tab. 3).

Tabelle 3

RG-Konstanten der Arin-Freisetzung aus verschiedenen Arylbromiden mit Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 1, und Halogenverbindung : Lithium-piperidid = 1 : 2 in Äther bei 20°

Substanz	Piperidin (Mol/Ltr.)	$k_2 \cdot 10^5$ (Mol ⁻¹ sec ⁻¹ Ltr.)
9-Bromphenanthren	0.063	2250
"	0.35	1920
m-Bromdiphenyl	0.074	171
"	0.31	153
m-Bromdimethylanilin	0.062	440
"	0.31	427

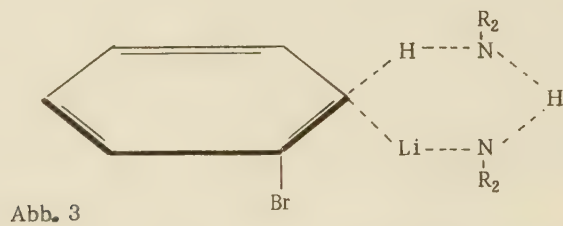
Eine starke Abhängigkeit besteht dagegen vom Verhältnis Lithium-piperidid : Piperidin. Neu gemessen wurde die Abhängigkeit der RG vom Verhältnis LiPip / HPip bei folgenden Substanzen (vgl. S. 7 , Abb. 1).

Tabelle 4

RG-Konstanten der Arin-Freisetzung aus Arylbromiden mit 2 Äquival. Lithium-piperidid in Äther bei 20°; Einfluss verschiedener Verhältnisse LiPip : HPip; Anfangskonzentration von LiBr äquivalent zu LiPip

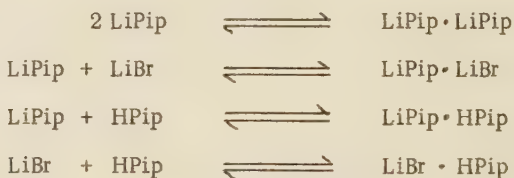
Ar-Br	Anfangskonz. in Mol/Ltr.			Verhältnis LiPip:HPip	$10^5 \cdot k_2$ (Mol ⁻¹ sec ⁻¹ Ltr.)
	Ar-Br	LiPip	HPip		
o-Brom-toluol	0.169	0.397	0	1 : 0	15
	0.169	0.397	0.397	1 : 1	29
	0.115	0.270	0.410	1 : 1.5	46.7
9-Brom-phenanthren	0.017	0.064	0	1 : 0	1420
	0.017	0.064	0.064	1 : 1	2250
	0.017	0.064	0.127	1 : 2	3640
1-Brom-naphthalin	0.146	0.299	0	1 : 0	127
	0.140	0.290	0.290	1 : 1	396
	0.146	0.299	0.450	1 : 1.5	534
p-Brom-anisol	0.121	0.244	0	1 : 0	86.7
	0.150	0.300	0.300	1 : 1	139
	0.121	0.244	0.370	1 : 1.5	145
p-Brom-dimethylanilin	0.056	0.105	0	1 : 0	12.8
	0.150	0.300	0.300	1 : 1	26.7
	0.056	0.105	0.157	1 : 1.5	33.4

Diese Abhängigkeit vom Verhältnis LiPip : HPip anstelle der molaren Piperidinkonzentration beweist, dass Piperidin nicht als normaler Reaktant in die RG-Gleichung eingeht. Alle Arylbromide teilen mit dem Brombenzol den positiven Einfluss überschüssigen Piperidins auf die RG-Konstanten. Eine spekulative Erklärung für dieses Phänomen wurde von R. HUISGEN und J. SAUER mit der Formulierung eines Übergangszustandes der Metallierung nach Art von Abb. 3 gegeben.



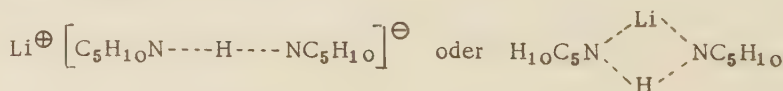
Die Ausbildung eines sechsgliedrigen Ringes anstelle eines viergliedrigen (s.S. 6) ist dabei für die Förderung der RG entscheidend.

Die Beobachtung, dass der Einfluss des Piperidins bei Verwendung von bromidfreiem Lithium-piperidid stärker ist als bei Verwendung von bromidhaltigem Lithium-piperidid (vgl. Tab. 5), gibt einen wichtigen Hinweis, dass eine Reihe komplexer Bindungen der Reaktionspartner berücksichtigt werden müssen:



Bei der kinetischen Untersuchung intramolekularer nucleophiler Substitutionen stiessen R. HUISGEN und H. KÖNIG (Lit. 6) auf die Assoziation der Lithiumdialkylamide. Die Bildung stabiler Komplexe aus Lithium-piperidid und Lithiumbromid, nicht mehr zur Arin-Freisetzung befähigt, wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Der neue Komplex



dürfte in der Arinbildung besonders aktiv sein, da er die Komponenten für die Bildung des Übergangszustandes der Abb. 3 bereits in guter räumlicher Orientierung mitbringt.

Die Daten der Tab. 3 lassen schliessen, dass dieser Komplex LiPip · HPip sogar recht stabil ist. Warum hat nun aber überschüssiges, d.h. über das Verhältnis 1 : 1 hinausgehendes Piperidin einen weiteren Beschleunigungseffekt. Hier benötigen wir den Komplex LiBr · HPip, der einen Teil des Piperidins blockiert. Die Existenz von Komplexen zwischen Piperidin und LiBr kann durch Mischen von ätherischen Lösungen der Komponenten bewiesen werden. Der Komplex fällt dabei als farbloser, kristalliner Niederschlag aus.

Tabelle 5

Umsetzung von Brombenzol mit Lithium-piperidid in Äther bei 20°

Anfangskonz. LiBr (Mol/Ltr.)	Konz. Piperidin (Mol/Ltr.)	Konz. LiPip (Mol/Ltr.)	LiPip:HPip	$10^5 \cdot k_2$ (sec ⁻¹ Mol ⁻¹ Ltr.)
0	0	0.16	1 : 0	113
0	0.16	0.16	1 : 1	584
0.40	0	0.38	1 : 0	44.6
0.18	0.16	0.17	1 : 1	162

Diese Auffassung hat verschiedene prüfbare Konsequenzen. Sobald die Piperidinkonzentration ausreicht, um sowohl das Lithium-piperidid als auch das LiBr komplex zu binden, sollten die RG-Konstanten recht bald einem Sättigungswert zustreben. Die Schwerlöslichkeit des LiBr · HPip stört möglicherweise das Arbeiten mit wesentlich höheren Piperidinkonzentrationen. Mit LiBr-freien Lithium-piperidid-Lösungen sollte dieser Schwellenwert schon früher, nämlich bei wenig mehr als einem Äquivalent Piperidin erreicht werden. Allerdings liegt in der Annahme eines 1 : 1-Komplexes LiPip · HPip eine weitere gewagte Extrapolation.

III) Komplexe aus Lithium-piperidid und Lithium-halogeniden in ätherischer Lösung

Die kinetische Verfolgung der Reaktion von Brombenzol mit stöchiometrischen Mengen Lithium-piperidid, hergestellt aus bromidhaltigem Lithium-phenyl (Li-phenyl : LiBr = 1 : 1) und Piperidin, zeigte schon nach kurzer Zeit ein unerwartet starkes Absinken der RG; nach etwa 65% Umsatz schloß die Reaktion praktisch völlig ein. Eine etwaige Hydrolyse von Lithium-piperidid konnte an dieser Erscheinung nicht schuld sein, da die Reaktionslösungen völlig klar waren; ebenso schied eine Hemmung durch entstandenes N-Phenylpiperidin aus, da ein Zusatz von N-Phenylpiperidin keinen Einfluss auf die RG hatte. Es blieb somit nur noch LiBr als Hemmstoff übrig. Denkbar ist, dass LiBr mit Lithium-piperidid einen Komplex bildet, der nicht mehr zur Arin-Freisetzung befähigt ist. Das Einschlafen der Reaktion erklärt sich dann damit, dass das im Zuge der Umsetzung gebildete LiBr weiteres Lithium-piperidid deaktiviert und somit ein völliger Umsatz des Brombenzols vereitelt wird.

Die präparativen Versuche von J. SAUER (Diss. München) lehrten allerdings, dass sich das noch vorhandene, aber offensichtlich deaktivierte Piperidid unter energischen Bedingungen zur Reaktion bringen lässt. Nach längerem Kochen in Äther näherte sich die N-Phenylpiperidin-Ausbeute der theoretischen, bezogen auf unterschüssiges Lithium-piperidid.

Da die Reaktion unter den Bedingungen der kinetischen Messung 65% Umsatz erreicht muss man annehmen, dass der Komplex LiPip · LiBr entweder teilweise dissoziiert oder es müssen sich Komplexe mit mehr als einem LiBr bilden. Die quantitative Untersuchung lässt die erste Deutung als richtig erscheinen. Es gilt demgemäss



und

$$+ \frac{d[\text{Br}]}{dt} = k_2 [\text{LiPip}_{\text{akt}}] [\text{BrC}_6\text{H}_5] \quad (1)$$

Dabei bedeutet $[\text{LiPip}_{\text{akt}}]$ in (1) die keiner direkten Messung zugängliche Konzentration von nicht komplexgebundenen Lithium-piperidid. Definierte Grössen sind zunächst nur die stöchiometrischen Konzentrationen an LiPip und LiBr, jeweils den komplexen und nicht komplexgebundenen Anteil enthaltend. Man kann erwarten, dass sich die Konzentration an $\text{LiPip}_{\text{akt}}$ mit steigender Konzentration an LiBr stark vermindert. Versuche mit einem Anfangsverhältnis LiPip:LiBr wie 1:0 und 1:1 und 1:3 bestätigten die Voraussage. Die Anfangsgeschwindigkeiten der Umsetzungen verhalten sich wie 10:2.8 : 0.59.

Die Umsatz-Zeit-Kurven der Abb. 6 zeigen deutlich das Phänomen der Selbsthemmung bei $[\text{LiBr}]_0 = 0$ und die mit steigender $[\text{LiBr}]_0$ abnehmende Anfangsgeschwindigkeit.

Für die quantitative Erfassung ist es zunächst nötig, $[\text{LiPip}]_{\text{akt}}$ in (1) durch messbare Grössen zu ersetzen. Durch einfache Umformung gelangt man in (4) zu einem Ausdruck, der neben der Gleichgewichtskonstanten K nur noch die stöchiometrischen Konzentrationen enthält:

$$K = \frac{[\text{LiPip}_{\text{akt}}] [\text{LiBr}_{\text{frei}}]}{[\text{LiPip} \cdot \text{LiBr}]} \quad (2)$$

$$K = \frac{[\text{LiPip}_{\text{akt}}] [\text{LiBr}_{\text{stöch}} - (\text{LiPip}_{\text{stöch}} - \text{LiPip}_{\text{akt}})]}{[\text{LiPip}_{\text{stöch}} - \text{LiPip}_{\text{akt}}]} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} [\text{LiPip}_{\text{akt}}] = & -\frac{1}{2} (K + [\text{LiBr}_{\text{stöch}}] - [\text{LiPip}_{\text{stöch}}]) + \\ & + \frac{1}{2} \sqrt{(K + [\text{LiBr}_{\text{stöch}}] - [\text{LiPip}_{\text{stöch}}])^2 + 4 K [\text{LiPip}_{\text{stöch}}]} \end{aligned} \quad (4)$$

Einsetzen dieser Grössen in die RG-Gleichung (1) macht diese so schwerfällig, dass an eine Integration kaum zu denken ist. Zur Berechnung von K und der wahren RG-Konstanten k_2 — die früheren Werte waren scheinbare Konstanten — schlugen wir einen Weg ein, der die integrierte RG-Gleichung vermied.

Aus der Anfangsgeschwindigkeit der Umsetzung mit bromidfreiem Lithium-piperidid lässt sich k_2 ermitteln: Die RG-Kurve wird mittels der Tangentenmethode aus der Umsatzkurve entnommen; die Anfangskonzentrationen an LiPip und Brombenzol sind bekannt. Durch Extrapolation der RG-Kurve auf den Umsatz 0 und Einsetzen des Wertes in Gleichung (1) ergibt sich so

$$k_2 = 584 \cdot 10^{-5} (\text{Mol}^{-1} \text{Ltr. sec}^{-1})$$

Ebenso lassen sich weiterhin für jeden Punkt des Umsatzes aus der Tangentensteigung die RG und aus dieser die tatsächlich vorhandenen Konzentrationen an nicht komplexgebundenen Lithium-piperidid entnehmen:

$$[\text{LiPip}_{\text{akt}}] = \frac{\text{RG}}{k_2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}]} \quad (5)$$

aus dieser und den bekannten stöchiometrischen Konzentrationen ist die Bestimmung der Dissoziationskonstanten K des Komplexes durch Einsetzen in (3) möglich.

Als Mittelwert einer grösseren Zahl von Messungen ergab sich

$$K = 2.22 \cdot 10^{-2} \text{ (Mol Ltr.}^{-1}\text{)}$$

Durch Einsetzen von K und den stöchiometrischen Konzentrationen in (4) kann man andererseits jederzeit $[\text{LiPip}]_{\text{akt}}$ berechnen. Der Abfall der RG mit steigendem Umsatz lässt sich somit theoretisch vorausberechnen, wenn man die so ermittelten Werte für $\text{LiPip}_{\text{akt}}$ in die Gleichung (1) einsetzt, wobei k_2 und die Konzentrationen an Brombenzol als bekannt anzunehmen sind. Je nach dem Ausgangsverhältnis $\text{LiPip} : \text{LiBr}$ erhält man so verschiedene Kurven, die man mit den gemessenen RG-Werten aus der Umsatzkurve in Vergleich setzen kann.

In Abb. 4 stellen die ausgezogenen Linien die theoretisch berechneten Kurven dar, die Kreise sind Messpunkte. Die gute Übereinstimmung lässt nicht nur die Wahl von k_2 und K als günstig erscheinen, sondern vermag auch die Postulation zu sichern: LiBr vereinigt sich im Verhältnis 1 : 1 mit Lithium-piperidid unter Bildung eines in der Arin-Freisetzung inaktiven Komplexes.

Die kinetische Messung ermöglicht somit nicht nur qualitativ die Demonstration des Komplexes in der Ätherlösung, sondern gestattet auch die Bestimmung seiner Dissoziationskonstanten. Unsere Bemühungen, diesen Komplex auch zu kristallisieren, waren erfolglos. Beim Einengen der ätherischen Lösung des 1:1-Komplexes im SCHLENKrohr schied sich LiBr als schwerlöslicher Anteil zuerst aus. Dass der Komplex wesentlich leichter löslich sein muss als LiBr selbst, ergibt sich auch aus der gesteigerten Ätherlöslichkeit des LiBr in Gegenwart von Lithium-piperidid.

Lithium-piperidid kann auch mit anderen Lithiumhalogeniden entsprechende inaktive 1:1-Komplexe bilden. Analoge Messungen im System Jodbenzol — Lithium-piperidid — Lithiumjodid führten zur wahren RG-Konstanten der Benz-in-Freisetzung:

$$k_2 = 212 \cdot 10^{-5} \text{ (Mol}^{-1} \text{ Ltr. sec}^{-1}\text{)}$$

Für die Dissoziationskonstante des Komplexes $\text{LiPip} \cdot \text{LiJ}$ ergab sich

$$K = 2.9 \cdot 10^{-2} \text{ (Mol Ltr.}^{-1}\text{)}$$

Eine dem LiBr -Fall analoge graphische Auftragung findet sich in Abb. 5.

Das Komplexbildungsvermögen des Lithium-piperidids ist mit den behandelten Fällen noch nicht erschöpft. Auf die Möglichkeit einer Komplexbildung zwischen Lithium-piperidid und Piperidin wurde bereits hingewiesen (S. 16).

Die Beobachtung, dass ein Zusatz von äquimolaren Mengen Lithium-phenyl oder Li-N-Methyl-anilid die RG der Umsetzung zwischen Brombenzol und Lithium-piperidid kräftig senkt, gibt einen deutlichen Fingerzeig auf die Existenz von

Komplexen zwischen Lithium-piperidid und diesen Verbindungen (vgl. Abb. 7). Keinen Einfluss hat dagegen ein Zusatz von Li-äthylat auf die Aktivität des Lithium-piperidids. Ebenso ist ein Zusatz tertiärer Basen wie N-Phenylpiperidin oder Triäthylamin auf die RG ohne Einfluss.

Ein nur spärliches experimentelles Material liegt bisher über die Frage vor, ob dieses Komplexbildungsvermögen die Additionsfreudigkeit der Lithium-Basen an das Arin beeinflusst.

Am Beispiel des Benz-ins (s. unten) und des Phenanthr-ins (Versuche gemeinsam mit L. MÖBIUS) hat sich gezeigt, dass bei Abwesenheit von LiBr in Gemischen von Lithium-phenyl und Lithium-piperidid relativ mehr Lithium-phenyl addiert wird als bei Anwesenheit des Bromids.

Aufgrund dieser Befunde weitergehende Folgerungen anstellen zu wollen erscheint noch verfrüht.

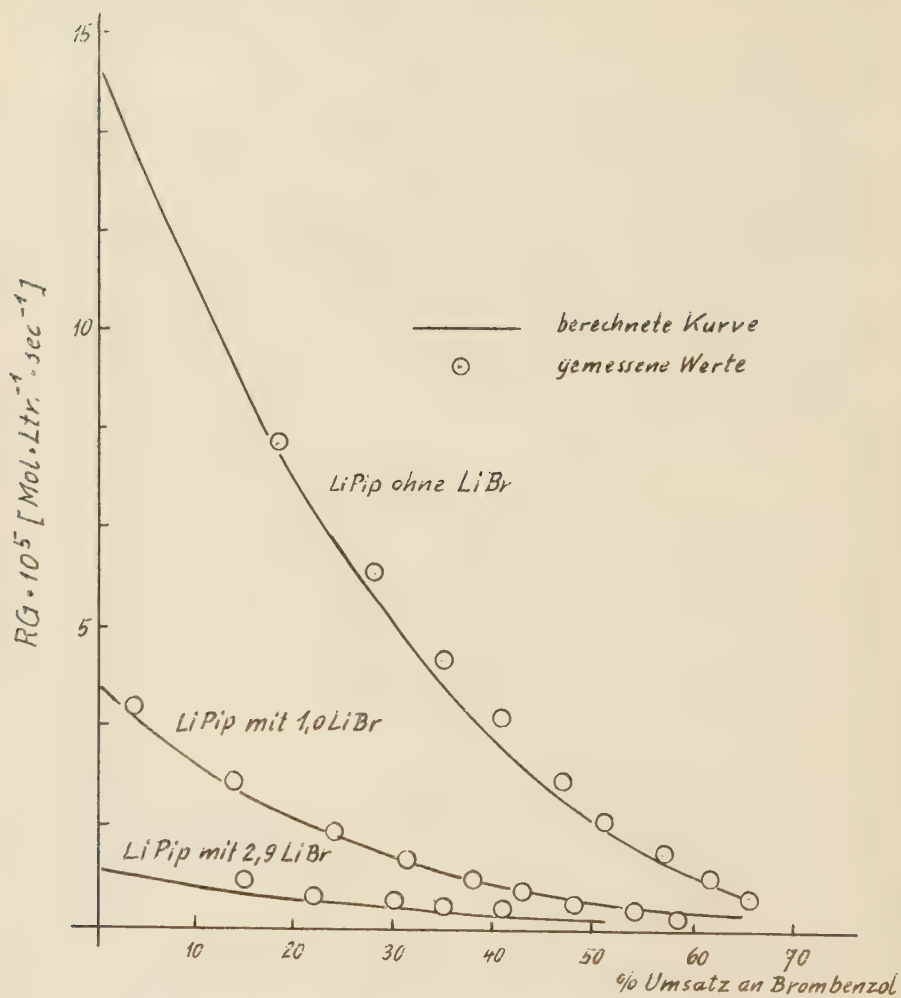


Abb. 4

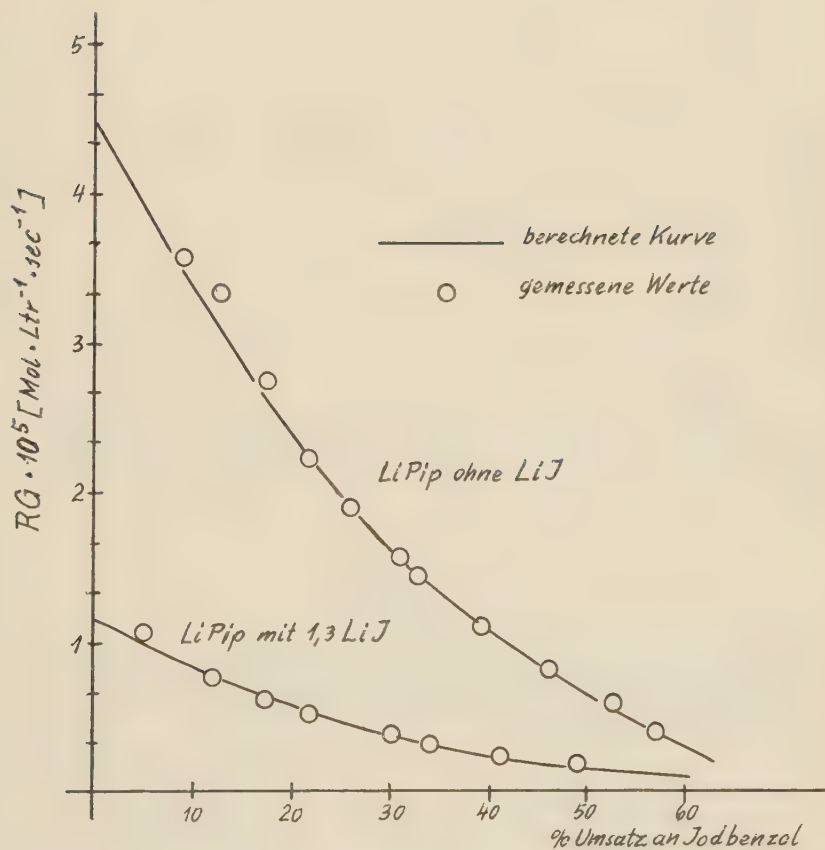


Abb. 5

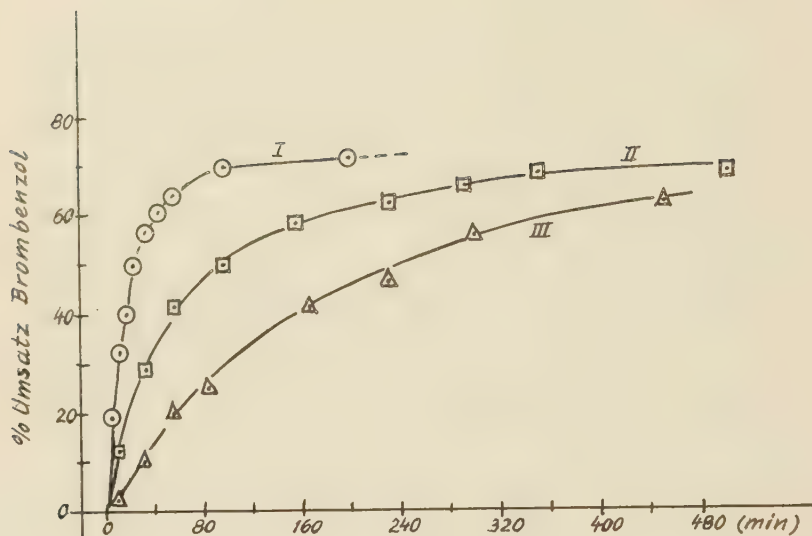


Abb. 6

Umsatzkurven der Reaktion von Li-piperidid mit Brombenzol bei verschiedenen Anfangskonzentrationen an LiBr in Äther bei 20° (vgl. experimenteller Teil).

Kurve I : LiPip : LiBr = 1 : 0

Kurve II : LiPip : LiBr = 1 : 1.15

Kurve III: LiPip : LiBr = 1 : 2.9

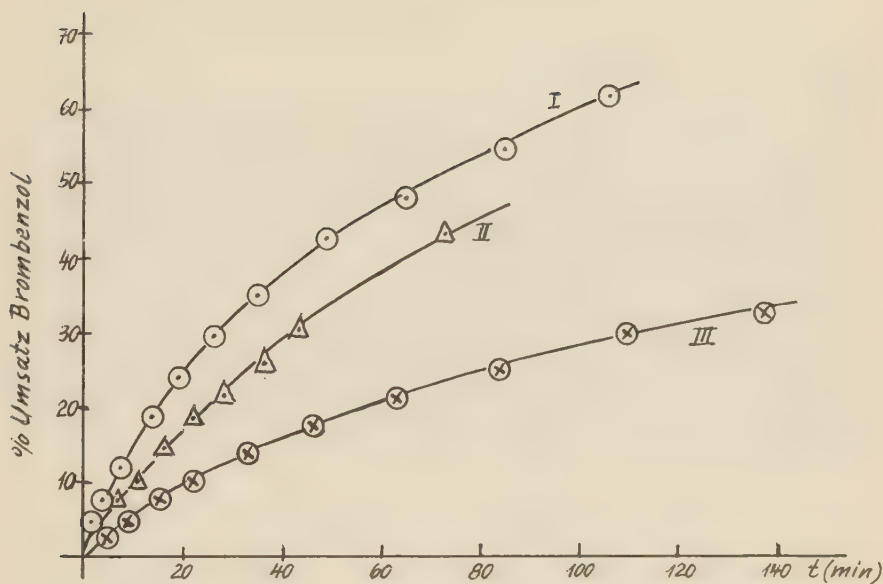


Abb. 7

Umsatzkurven der Reaktion von Li-piperidid und Brombenzol (Kurve I)
mit Zusatz von Li-phenyl (Kurve II) bzw. Li-N-methylanilid (Kurve III)

Standardansatz: Kurve I:

11.48 mMol Brombenzol

12.49 mMol Li-phenyl bromidfrei

12.49 mMol Piperidin

Gesamtvolumen 78.0 ml

Kurve II : zusätzlich 12.49 mMol Li-phenyl bromidfrei

Kurve III: zusätzlich 12.58 mMol Li-N-methylanilid

IV. Konkurrenzaddition von Basengemischen an Arine

A) Der Nachweis des Arins als Zwischenstufe im Energieprofil

1) Kriterien für Zwischenstufen.

Ein im Zuge der Reaktion $A + C \rightarrow B + D$ auftretendes intermediäres Teilchen Z hat den Charakter eines Zwischenzustandes, wenn sowohl für die Bildungsreaktion aus A als auch für die Weiterreaktion zu B eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss. Die Höhe des Aktivierungsberges für die Weiterreaktion von Z ist dabei entscheidend, ob das Teilchen aus dem Reaktionsmedium isoliert werden kann, oder ob seine Auftreten nur durch das Phänomen der Konkurrenzaddition mehrerer reaktionsfähiger Partner nachweisbar ist.

Es ist unnötig, dass die an Z addierbaren Substanzen auch die Zwischenstufe aus A in Freiheit setzen können, die Schärfe des Nachweises von Z als Zwischenzustand gewinnt sogar, wenn ein Reaktionsteilnehmer addiert wird, der nicht zur Bildung von Z in der Lage ist.

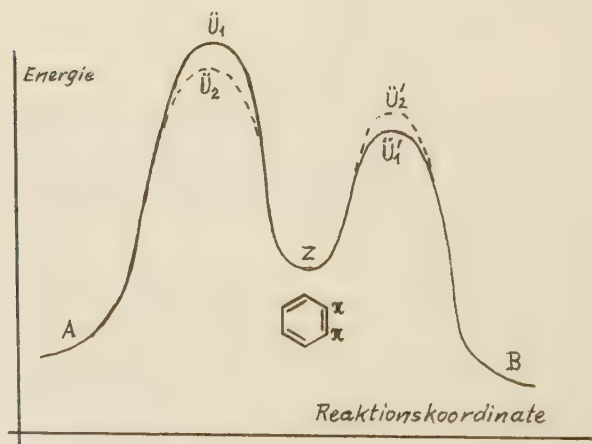


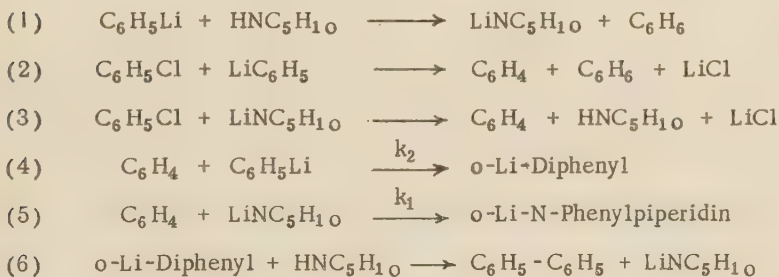
Abb. 8 Arin als Zwischenzustand

A = Ausgangsstoffe; E = Endstoffe; $\ddot{U}_1$ und $\ddot{U}_2$ = Übergangszustand der Arinfreisetzung für Li-phenyl und Li-piperidid; $\ddot{U}'_1$ und $\ddot{U}'_2$ = Übergangszustände der Addition für Li-phenyl und Li-piperidid; Z = Arin als Zwischenzustand.

2) Die katalytische Phenylierung.

Einen qualitativen Nachweis für den Charakter des Arins als Zwischenstufe im Energieprofil vermochten R. HUISGEN, J. SAUER und A. HAUSER mit der sog. "katalytischen Phenylierung" zu führen (Lit. 15).

Die Autoren beobachteten, dass die Bildung von Biphenyl aus Chlorbenzol und Lithium-phenyl unter sonst gleichen Bedingungen von 17% auf 61% hochschnellte, wenn man der Lösung 23 Mol% Piperidin in 3 Anteilen zusetzte. Bei Brom- und Jodverbindungen entfaltet die Piperidinkatalyse die gleiche Wirksamkeit. Die vom sekundären Amin ausgelöste Hauptvalenzkatalyse lässt sich leicht formelmässig wiedergeben. Das Phenyl-lithium überführt das zugesetzte Piperidin momentan in Lithium-piperidid (1). Diese Base konkurriert nun mit dem Phenyl-lithium in der Bildung des Benz-ins aus Chlorbenzol. Trotz der höheren Konzentration an Phenyl-lithium kommt die Reaktion (3) mit ihrer 70 mal grösseren RG-Konstante zum Zug. Anschliessend treten die beiden Basen in (4) und (5) in Konkurrenz um das Benz-in. Bei dieser nucleophilen Addition an die Zwischenstufe ist das Phenyl-lithium auf Grund seiner grösseren Konzentration und seiner höheren RG-Konstante (vgl. S. 29) erfolgreicher.



Ergänzt man schliesslich die Reaktionen (3) und (4) durch (6), in welcher der Katalysator Lithium-piperidid zurückgebildet wird, dann ergibt sich als Summe:



Die präparative Bedeutung der katalytischen Phenylierung zur Herstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe steht ihrer theoretischen Bedeutung nicht nach. Zahlreiche Anwendungsbeispiele finden sich in der oben zitierten Arbeit.

3) Die quantitative Konkurrenz von Phenyl-lithium und Lithium-piperidid um Benz-in.

Die quantitative Verfolgung der Konkurrenzaddition von Phenyl-lithium und Lithium-piperidid vermag den Nachweis des Zwischenstufencharakters von Benz-in zu sichern und gibt Aufschluss über das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Lithium-phenyl und Lithium-piperidid an das Arin.

Das Reaktionsgeschehen wurde oben bereits formuliert.

Bei unabhängiger Konkurrenz der Basen um das freie Benz-in, dem Massenwirkungsgesetz folgend, muss gelten:

$$\frac{d [\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NC}_5\text{H}_9\text{O}]}{dt} = k_1 [\text{Arin}] [\text{LiNC}_5\text{H}_9\text{O}] \quad (1)$$

$$\frac{d [\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5]}{dt} = k_2 [\text{Arin}] [\text{LiC}_6\text{H}_5] \quad (2)$$

$$\frac{d [\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5]}{d [\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NC}_5\text{H}_9\text{O}]} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[\text{LiC}_6\text{H}_5]}{[\text{LiNC}_5\text{H}_9\text{O}]} \quad (3)$$

Da alle Versuche so angelegt waren, dass die Lithium-basen in etwa 10fachen Überschuss über das Halogenbenzol vorhanden waren, können die Konzentrationen an Lithium-piperidid und Lithium-phenyl in erster Näherung als konstant angesehen werden. Besser ist aber eine Mittelung auf 50% Umsatz, es gilt dann:

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5]}{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NC}_5\text{H}_9\text{O}]} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[2 \text{ LiC}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5\text{Hal} - \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5]}{[2 \text{ LiNC}_5\text{H}_9\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_9\text{O}]} \quad (3a)$$

In der Gleichung (3a) wurde berücksichtigt, dass die Arin-bildung, wenn auch ausgelöst vom Lithium-piperidid, letztlich auf Kosten des Lithium-phenyls geht. Bei der graphischen Auftragung wurden die auf 50% Umsatz korrigierten Werte für Lithium-piperidid und Lithium-phenyl verwendet, die hier und in den folgenden Beispielen als $[\text{LiC}_6\text{H}_5]_{50}$ und $[\text{LiNC}_5\text{H}_9\text{O}]_{50}$ gekennzeichnet sind.

Die experimentelle Ausführung der Versuche gestaltete sich im einzelnen folgendermassen:

Eintropfen definierter Quantitäten Piperidin in eine ätherische Phenyl-lithium-Lösung mit acidimetrisch bestimmten Gehalt führte zu Lösungen mit bekannten Konzentrationen an Lithium-piperidid und Lithium-phenyl. In der Siedehitze wurde unter kräftigem Rühren das Halogenbenzol eingetragen, nach anschliessendem mehrstündigem Kochen hydrolysiert und wie üblich auf neutrale und basische Reaktionsprodukte aufgearbeitet. Nach Destillation wurde die quantitative Be-

stimmung der Komponenten IR-spektroskopisch vorgenommen. Im Falle der Halobenzole war vom gefundenen Diphenylwert noch der mit der Lithium-phenyl-Lösung eingeschleppte Diphenyl-Blindwert abzuziehen, der auf analoge Weise in der verwendeten Lithium-phenyl-Lösung bestimmt wurde.

Tabelle 6

Konkurrenzversuche Halogenbenzol mit Lithium-piperidid
und Lithium-phenyl

Vers.Nr.	C_6H_5X	mMol Hal- verbindung	mMol C_6H_5Li	mMol $C_5H_{10}NLi$	gef. mMol Diphenyl	gef. mMol $C_6H_5 \cdot NC_5H_{10}$
a) Mit LiBr-freiem Lithium-phenyl						
1	C_6H_5F	20	78.0	150.0	9.55	4.85
2	C_6H_5F	20	75.0	150.0	9.18	5.00
3	C_6H_5F	10	89.5	70.0	6.70	1.43
4	C_6H_5F	10	56.9	95.5	4.90	2.06
5	C_6H_5Cl	20	100.0	100.0	14.3	3.80
6	C_6H_5Cl	20	90.0	120.0	11.65	4.18
b) Mit LiBr-haltigem Lithium-phenyl						
7	C_6H_5F	20	100.0	100.0	9.40	3.56
8	C_6H_5F	20	50.0	150.0	4.60	6.70
9	C_6H_5Cl	20	100.0	100.0	10.0	3.72
10	C_6H_5Cl	20	50.0	150.0	3.72	6.70

Die graphische Darstellung (Abb. 9) zeigt, dass die Forderung nach einer linearen Funktion, die durch den Koordinatennullpunkt geht, erfüllt ist; Gleichung (3a) ist demnach bestätigt. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich das Verhältnis k_2/k_1 .

Von Bedeutung war es, ob für die Versuche bromidhaltiges Lithium-phenyl, aus Brombenzol und Lithium bereitet, oder bromidfreies Lithium-phenyl, das aus Quecksilberdiphenyl und Lithiumpulver hergestellt wurde, als Basenquelle diente.

Für bromidfreies Lithium-phenyl beträgt die Konkurrenzkonstante 4,4. Das heisst, Phenyl-lithium lagert sich an Benz-in 4,4mal schneller an als Lithium-piperidid.

Für bromidhaltiges Lithium-phenyl (in Abb. 9 nicht aufgeführt) ergibt sich analog ein Faktor 3.

Für den Unterschied ist zweifellos die Komplexbildung der Basen mit Lithiumbromid verantwortlich. Man wird aus dem Resultat schliessen dürfen, dass Lithium-

bromid das Lithium-phenyl stärker desaktiviert als das Lithium-piperidid. Die Konzentration des addierbereiten Lithium-phenyls erscheint also in Gegenwart des LiBr vermindert. Angesichts der Möglichkeit der Bildung reiner und gemischter Komplexe der Basenmolekeln untereinander wird man vermuten dürfen, dass die gemessenen Konkurrenzkonstanten nur scheinbare Konstanten sind.

Ogleich Phenyl-lithium in der Benz-in-Freisetzung aus Halogenbenzol viel langsamer ist als Lithium-piperidid, ist es in der Addition merklich schneller. Diese Diskrepanz zwischen Brutto-RG und Produktbildung ist ein untrügliches Kennzeichen für eine Zwischenstufe.

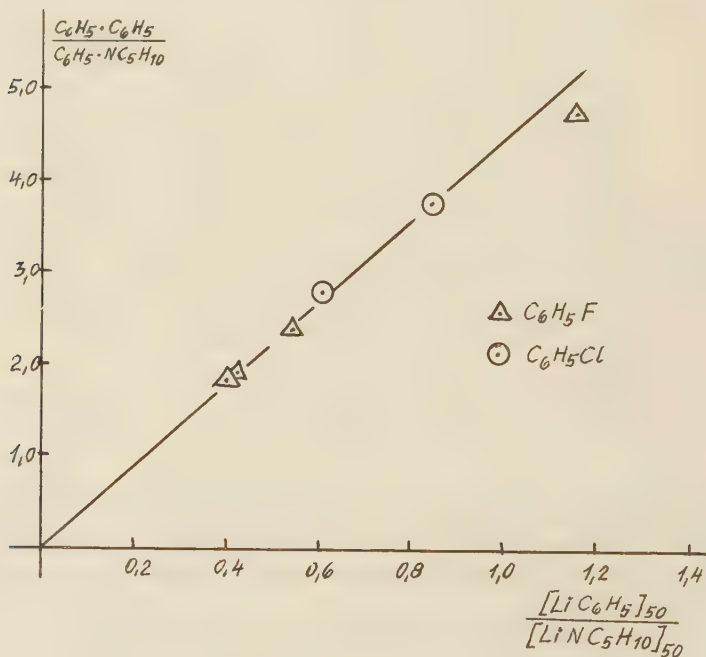


Abb. 9

B) Die unterschiedliche Selektivität der Arine

Die Übertragung der Konkurrenzaddition von Phenyl-lithium und Lithium-piperidid auf das 1,2-Naphth-in und das 9,10-Phenanthr-in gab Aufschluss über die abgestufte Reaktivität dieser Arine und erlaubte Rückschlüsse auf die elektronische Struktur derartiger Verbindungen. Die erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit theoretischen Voraussagen, die sich aus Bindungsabständen bzw. bond-orders gewinnen lassen.

1) Konkurrenzversuche mit 1,2-Naphth-in und 9,10-Phenanthr-in.

Der Eliminierungsmechanismus bei der Umsetzung von Halogen-naphthalinen und 9-Chlorphenanthren mit lithium-organischen Basen wurde bereits von R. HUISGEN und H. RIST (Lit. 4) J. SAUER, R. HUISGEN und A. HAUSER (Lit. 22) und R. HUISGEN, J. SAUER und A. HAUSER (Lit. 15) gesichert.

Am Beispiel des 1-Fluornaphthalins und des 9-Chlorphenanthrens wurde die Konkurrenzaddition von Lithium-phenyl und Lithium-piperidid an die betreffenden Arine nunmehr quantitativ verfolgt. Brom- und Jodverbindungen können für derartige Untersuchungen nicht verwendet werden, da hier mit der Gefahr eines Halogen-Metall-Austausches mit dem Lithium-phenyl gerechnet werden muss. Für die experimentelle Ausführung und die graphische Auswertung der Versuche gilt sinngemäss das bereits beim Benz-in Gesagte.

Im Falle der Addition von 1,2-Naphth-in ist zu beachten, dass Phenyl- und Piperidino-Derivat in zwei Isomeren, als α - und β -Verbindung auftreten. Das Verhältnis von α - und β -Addition war auch hier das gleiche wie es schon früher im hiesigen Arbeitskreis bestimmt wurde (Lit. 4, 12, 22).

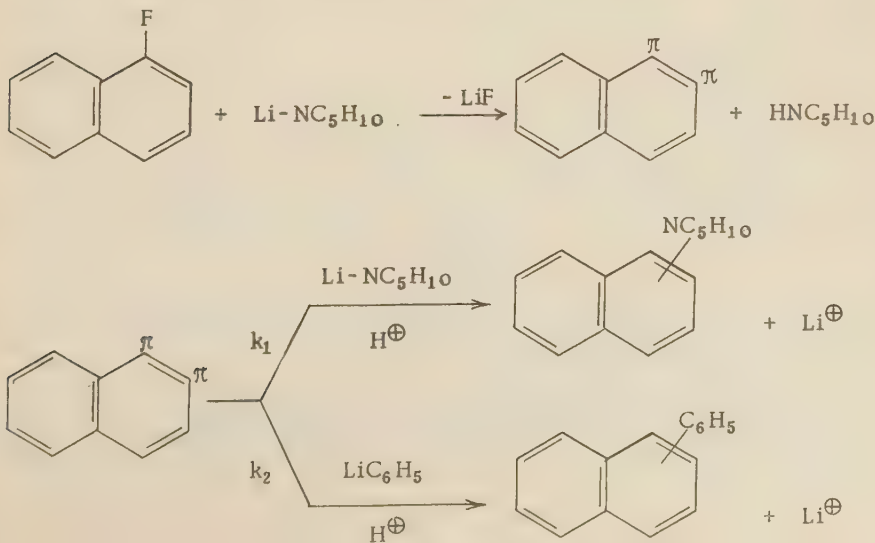


Tabelle 7

Konkurrenzversuche 1-Fluornaphthalin mit Lithium-piperidid
und Lithium-phenyl (LiBr-frei)

Vers. Nr.	mMol Hal- Verbindung	mMol C ₆ H ₅ Li	mMol LiPip	gef. mMol $\alpha + \beta$ C ₁₀ H ₇ · C ₆ H ₅	gef. mMol $\alpha + \beta$ C ₁₀ H ₇ · NC ₅ H ₁₀
1	20	75.0	150.0	11.08	4.86
2	20	60.0	180.0	9.30	6.07
3	10	89.5	70.0	8.73	1.53
4	10	56.8	95.5	7.11	2.29

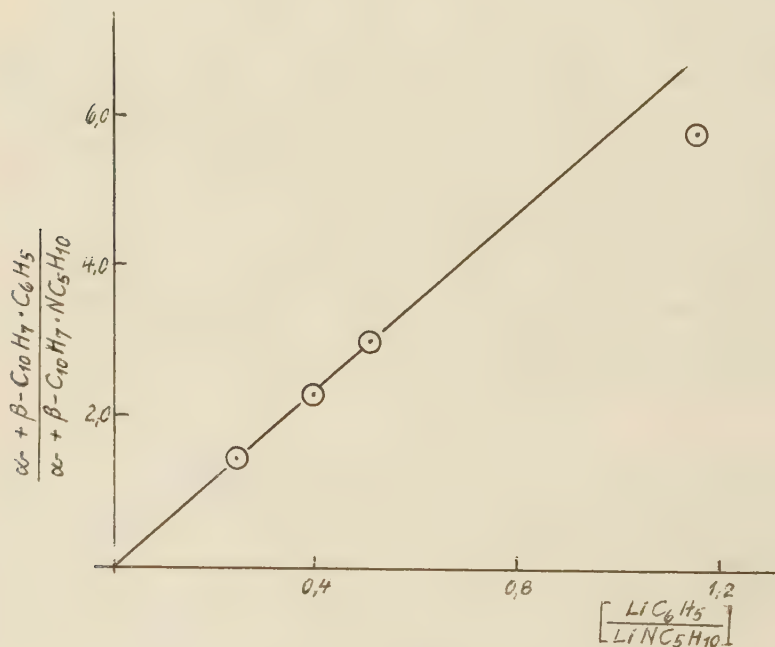


Abb. 10

Die graphische Darstellung zeigt, dass die analog S. 28 abzuleitende Gleichung

$$\frac{[\alpha + \beta - C_{10}H_7 \cdot C_6H_5]}{[\alpha + \beta - C_{10}H_7 \cdot NC_5H_{10}]} = \frac{k_2}{k_1} \frac{[LiC_6H_5]_{50}}{[LiNC_5H_{10}]_{50}}$$

erfüllt ist.

Das Verhältnis k_2/k_1 der RG-Konstanten der Addition ergibt sich zu 5,8. Lithium-phenyl ist hier sogar noch erfolgreicher in der Konkurrenz um das Arin als im Falle des Benz-ins. Dieser Vorzug steigert sich, wenn man vom 1,2-Naphth-in zum 9,10-Phenanthr-in übergeht. Tabelle 8 zeigt, dass sich hier Phenyl-lithium (bromidhaltig!) sogar etwa 10mal schneller addiert wie Lithium-piperidid (bromidhaltig!).

Tabelle 8

Konkurrenzversuche 9-Chlorphenanthren mit Lithium-piperidid und Lithium-phenyl (LiBr-haltig)

Vers. Nr.	mMol Hal-Verbindung	mMol C_6H_5Li	mMol LiPip	gef. mMol $9-C_{14}H_9 \cdot C_6H_5$	gef. mMol $9-C_{14}H_9 \cdot NC_5H_9O$
1	10	100	100	5.78	0.452
2	10	150	50	7.80	0.318

Auffallend an den bisherigen Ergebnissen ist, dass das Verhältnis k_2/k_1 der Addition von Lithium-phenyl und Lithium-piperidid für verschiedene Arinsysteme nicht gleich ist, sondern Änderungen bis zum Faktor 3 aufzuweisen vermag. Wie ist diese Abweichung zu erklären?

Konkurrenzkonstanten bilden ein Mass für die Selektivität des Agens. "Heisse" Agenzien werden unterschiedslos reagieren, wobei sich die Konkurrenzkonstanten mehr oder minder dem Wert 1 nähern. Je höher der zu überwindende Energieberg um so sorgfältiger wird der Partner ausgewählt. Da in unserem Fall das Konkurrenzsystem Lithium-phenyl/Lithium-piperidid gleich bleibt, müssen die Arine unterschiedliche Selektivitäten entfalten. Am selektivsten, und damit auch am energieärmsten, ist unter den bisher untersuchten Arinen das 9,10-Phenanthr-in; der Energietopf des Zwischenzustandes ist hier am tiefsten. Die Aktivierungsenergien der Addition sind damit dem 1,2-Naphth-in und dem Benz-in gegenüber erhöht. Auf Grund der Maxwell'schen Energieverteilung sinkt dadurch die Wahrscheinlichkeit für das eine höhere Aktivierungsenergie als Lithium-phenyl benötigende Lithium-piperidid, an der Addition teilnehmen zu können. Das Verhältnis k_2/k_1 verschiebt sich zugunsten des Lithium-phenyls.

2) Zur elektronischen Struktur der Arine.

Über die Elektronenverteilung im Bindungssystem geben prinzipiell nur physikalische Messungen Auskunft. Versuche aus der chemischen Reaktivität auf die Elektronenanordnung im Grundzustand zu schliessen sind immer fehlgeschlagen und haben in der Geschichte der Bindungstheorie grosse Verwirrung gestiftet.

Welche grundsätzlichen Möglichkeiten existieren für das Bindungssystem der Arine?

Arine treten nur auf, wenn o-Stellungen in die Eliminierung einbezogen werden. Es sind keine Beispiele für Eliminierungszwischenstufen mit anderen als benachbarten Positionen bekannt. Für die Existenzfähigkeit der Arine ist also die wenn auch schwache Bindung zwischen den beiden Extraelektronen massgebend. Alle Modelle der elektronischen Struktur der Arine müssen also demgemäss eine bindende Wechselwirkung dieser beiden Elektronen gestatten.

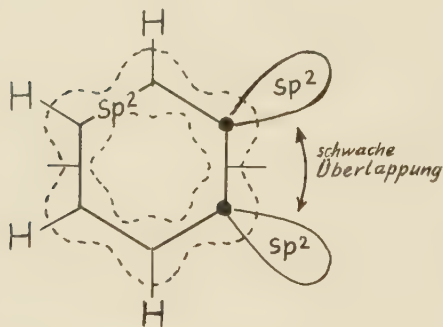


Abb. 11

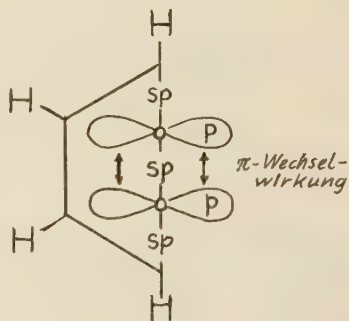


Abb. 12

Die Formulierung des Benz-ins

Zwei Möglichkeiten der Wechselwirkung sind denkbar: Im ersten Modell behält der Benzolkern seine hexagonale Symmetrie (Abb. 11); dabei bleibt im Benz-in das σ -Gerüst mit sp^2 -Hybridisierung der C-Bindungen erhalten. Die sp^2 -Orbitals der Extraelektronen — diese Orbitals binden in normalen Benzol-derivaten zwei Substituenten — sind in erster Näherung von der aromatischen π -Wolke unabhängig, die unter und über dem σ -System liegt. Die Bindung durch Überlappung dieser sp^2 -Orbitals kann nur eine sehr schwache sein, da eine normale π -Bindung parallele Orbitals verlangt, diese hier aber einen Winkel von 60° einschliessen. Es kann sich nur um eine geringe Überlappung an der Basislinie der Bindung handeln.

In der zweiten extremen Möglichkeit (Abb. 12) wird das Benzolskelett verzerrt, bis die betreffende C-C-Bindung sp -Charakter hat. In diesem linearen

σ -System können die Extradielektronen eine mehr oder minder normale π -Bindung entfalten. Dieses Modell ist allerdings mit einer starken Ringspannung belastet; auch dürfte die Wechselwirkung der π -Elektronen über und unter dem σ -Gerüst sehr geschwächt sein.

Wir brauchen zwischen diesen beiden Extremen nicht zu unterscheiden, da die Gesetze der Hybridisierung alle Zwischenmöglichkeiten erlauben. Nach Berechnungen von COULSON tritt im Benz-in auch ein starker Mills-Nixon-Effekt auf. Der Chemiker wird eine Lösung bevorzugen, die näher beim sp^2 -Modell liegt. Streng genommen handelt es sich hier um einen neuen Typ von Hybridisierung; die in dieser Arbeit und in unserem Arbeitskreis bevorzugte Formulierung mit π -Elektronen ist nicht ganz korrekt, scheint aber doch am wenigsten zu Verwechslungen Anlass zu bieten. Die Bindung hat in Bezug auf die externe Überlappung zweifellos Ähnlichkeit mit einem π -System.

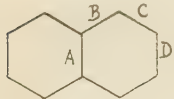
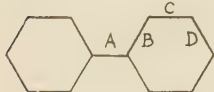
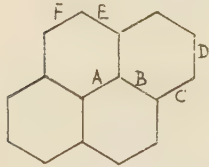
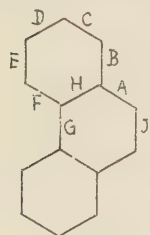
Wenn die Extrabindung nur durch eine schwache Überlappung an der Basis der Orbitals zustande kommt, dann muss sie von einer Abstandsverminderung der betreffenden C-Atome besonders profitieren. In der Reihe Benz-in, 1,2-Naphth-in und 9,10-Phenanthr-in begegnen wir einer Reihe sich verringernder C-C-Abstände.

Quantitative theoretische Überlegungen über die steigende "bond-order" der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe (s. Tab. 9) stehen im Einklang mit Röntgenuntersuchungen, die deutlich verminderten C-C-Abstand zeigen. Im Experiment finden wir mit sinkenden C-C-Abstand des Arins eine steigende Selektivität nucleophilen Partnern gegenüber. Dieser Befund entspricht durchaus dem oben entworfenen Modell der Elektronenstruktur des Arins.

In wieweit hat man bei diesem System mit dipolaren Strukturen zu rechnen, wie sie seinerzeit aus chemischen Reaktionen heraus von Wittig vorgeschlagen wurden? Die Beantwortung der Frage sei dem Quantentheoretiker vorbehalten. Man sieht schwerlich einen Grund, im Benz-in selbst (symmetrischer Körper) einer polaren Grenzformel ein höheres Gewicht zuzuordnen als im Äthylen selbst. Das kann sich womöglich ändern bei Anwesenheit von stark polaren Substituenten an einem Nachbarkohlenstoffatom. Ich möchte nicht so weit gehen und aus der unterschiedlichen Addition des Lithiumphenyls an die beiden Positionen des 2,3-Anis-ins auf eine wesentliche elektrische Unsymmetrie im Arinbindungssystem schließen. Bei der Interpretation von nucleophilen Additionen haben die polare Grenzformeln nur die Bedeutung von Bildern, welche den weiteren Reaktionsablauf geeignet illustrieren.

Tabelle 9 (Lit. 26)

"bond-order" und Bindungslängen aromatischer Verbindungen

Verbindung		bond-order	Bindungslängen	
			ber.	exp.
Benzol		1.667	1.39	1.39
Naphthalin				
	A	1.518	1.42	1.393
	B	1.555	1.40	1.425
	C	1.725	1.37	1.365
	D	1.603	1.40	1.404
Diphenyl				
	A	1.370	1.46	1.48
	B	1.619	1.40	1.42
	C	1.677	1.39	1.42
	D	1.660	1.38	1.42
Pyren				
	A	1.536	1.41	1.45
	B	1.524	1.41	1.39
	C	1.594	1.40	1.42
	D	1.669	1.39	1.39
	E	1.503	1.42	1.45
	F	1.777	1.37	1.39
Phenanthren (Lit. 27)				
	A	-	1.444	-
	B	-	1.411	-
	C	-	1.373	-
	D	-	1.406	-
	E	-	1.373	-
	F	-	1.410	-
	G	-	1.448	-
	H	-	1.394	-
	J	-	1.352	-

C) Beiträge zur Nucleophilitätsskala gegenüber 9,10-Phenanthrin

a) Qualitative Untersuchung.

Die Bestimmung des Additionsvermögens weiterer Substanzen an Arine über Lithium-phenyl und Lithium-piperidid hinaus ist von grossem Interesse. Es gibt bis heute keine allgemeine Nucleophilitäts- bzw. Basizitätsskala. Diese Skala muss für jede Säure, BRÖNSTED- oder LEWISSäure, neu experimentell bestimmt werden. Solche Basizitätsreihen zu bestimmen und dem Verständnis näher zu bringen, ist eines der aktuellsten Probleme der theoretischen organischen Chemie. Hier liegt die Ursache für die Vielfalt der Reaktionsabläufe und für die immer noch bestehenden Mängel einer exakten Voraussage.

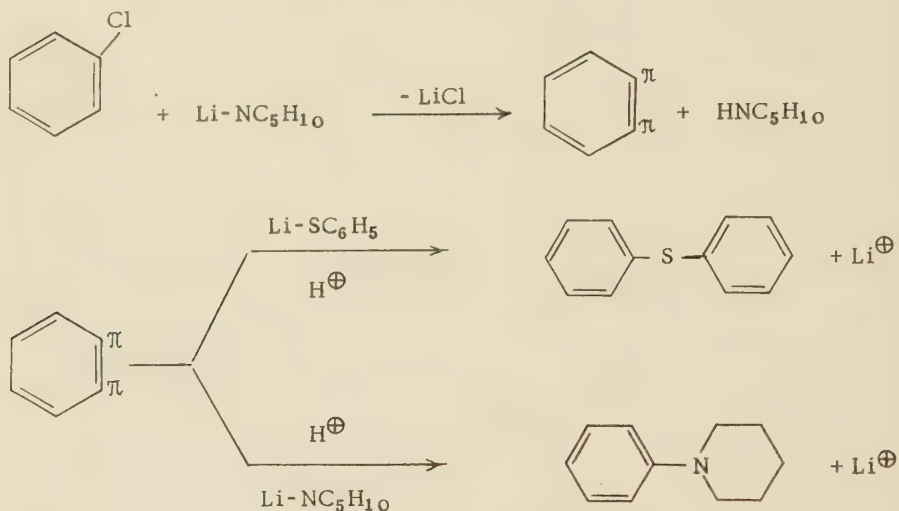
Als elektronenarmes System ist das Arin eine LEWIS-Säure mit dem Bestreben, nucleophile Agenzien anzulagern. Die Bestimmung der spezifischen Nucleophilitätsskala gegenüber dem Arin besitzt nicht nur theoretisches Interesse sondern ist auch von fundamentaler Bedeutung für die präparative Anwendung der Arine. Die Konkurrenzaddition zweier oder mehrerer nucleophiler Partner an das Arin bietet einen bequemen Zugang zu dieser Skala. Die Forderung, dass mindestens ein Konkurrenzpartner zur Arin-Freisetzung aus dem Halogenaromaten befähigt sein muss, bedeutet eine gewisse Beschränkung.

Ein reiches experimentelles Material liegt über Reaktionen der Arine in Äther als Lösungsmittel vor. Es war daher naheliegend, die Konkurrenzen ebenfalls unter diesen Bedingungen anzusetzen. Das beschränkte Lösevermögen des Äthers für Salze und hochpolare Verbindungen lässt sich häufig bei den Li-salzen überwinden.

Um exakte Aussagen machen zu können, ist auch hier eine quantitative Untersuchung unerlässlich. Als erstes galt es daher, weitere Verbindungen aufzufinden, die sich an das Arin addieren können, denn nur diese Substanzen lassen sich untereinander differenzieren, während Verbindungen, die sich nicht addieren, wohl theoretisch sehr interessant sein können, ihnen aber der Mangel einer Vergleichbarkeit untereinander anhaftet. Lithiumsalze N-; S- oder O-haltiger Verbindungen erschienen für unser Vorhaben besonders aussichtsreich. Dass manche dieser Verbindungen Benz-in aus Halogenbenzol nicht in Freiheit setzen können, macht sie bemerkenswert; ihre eventuelle Addition vermag den Zwischenstufencharakter des Arins in besonders sinnfälliger Weise zu demonstrieren. Als zweiter Konkurrenzpartner und Base zur Arinbildung wurde in allen Fällen Lithium-piperidid verwandt. Zur qualitativen Prüfung der Additionsfähigkeit diente Benz-in, zur quantitativen Untersuchung, der leichteren Aufarbeitung wegen, 9,10-Phenanthrin als Arin. Auf der Suche nach zur Addition geeigneten Basen wurden folgende Verbindungen geprüft:

Li-phenolat; Li-tert.-butylat; Li-äthylat; Li-thiophenolat; Li-N-methyl-anilid; Phenylazid; Piperidin; N-Phenylpiperidin und Dimethylanilin.

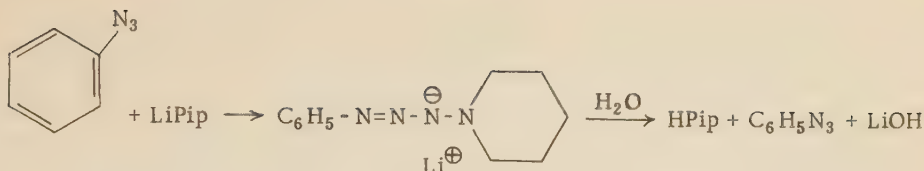
Von den aufgeführten Verbindungen traten nur Lithium-thiophenolat, Lithium-N-methyl-anilid und Piperidin in die Reaktion ein. Keine der drei Verbindungen ist in der Lage, aus Chlorbenzol Benz-in zu bilden.



Die Anlagerung von Li-N-methyl-anilid führt analog zu N-Methyl-diphenylamin. N-Methyl-diphenylamin wurde durch N-Analyse, Brechungsindex, IR-Spektrum und schliesslich noch durch die aus der Massanalyse bekannte Farbreaktion mit Bichromat in seiner Natur gesichert. Die Charakterisierung des gebildeten Diphenylsulfids erfolgte durch Oxydation zu Diphenylsulfon.

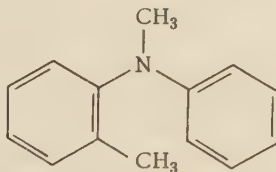
Bei Verwendung von 9,10-Phenanthrin an Stelle von Benz-in wurden die entsprechenden 9-substituierten Phenanthrenderivate erhalten.

Phenylazid sollte sich an Benz-in addieren; jedoch galt zunächst zu prüfen, ob diese Verbindung gegenüber Lithium-piperidid stabil ist. Obwohl beim Zutropfen des Phenylazids eine exotherme Reaktion beobachtet wurde, gab die Aufarbeitung Phenylazid und Piperidin zurück. Das Phenylazid muss das Lithium-piperidid offensichtlich in seiner Fähigkeit zur Arin-Freisetzung deaktivieren, da im Reaktionsmedium vorhandenes Chlorbenzol unangegriffen blieb. Die wahrscheinlichste Deutung liegt in der Bildung des mesomeriestabilisierten Phenyl-tetrazen-amids:



Die mit der Hydrolyse verbundene Rückbildung von Phenylazid und Piperidin entspricht der von Th. CURTIUS (Lit. 10) beobachteten Bildung von Phenylazid und Ammoniak aus Benzoldiazonium-chlorid und Hydrazin, die wohl über ein analoges Diazohydrazid erfolgt.

Im Falle des Dimethylanilins wurde zwar eine schwach basische Fraktion gefasst, die mit Bichromat eine positive Reaktion gab, es war aber nicht möglich, die Verbindung näher zu charakterisieren. Der Stickstoffgehalt gab keinen Anhaltspunkt. Zu erwarten gewesen wäre etwa die Verbindung



Von WITTIG wurde ein analoger Versuch mit Triäthylamin durchgeführt. Er erhielt N-Diäthylanilin und o-Äthyl-N-diäthylanilin (Lit. 11).

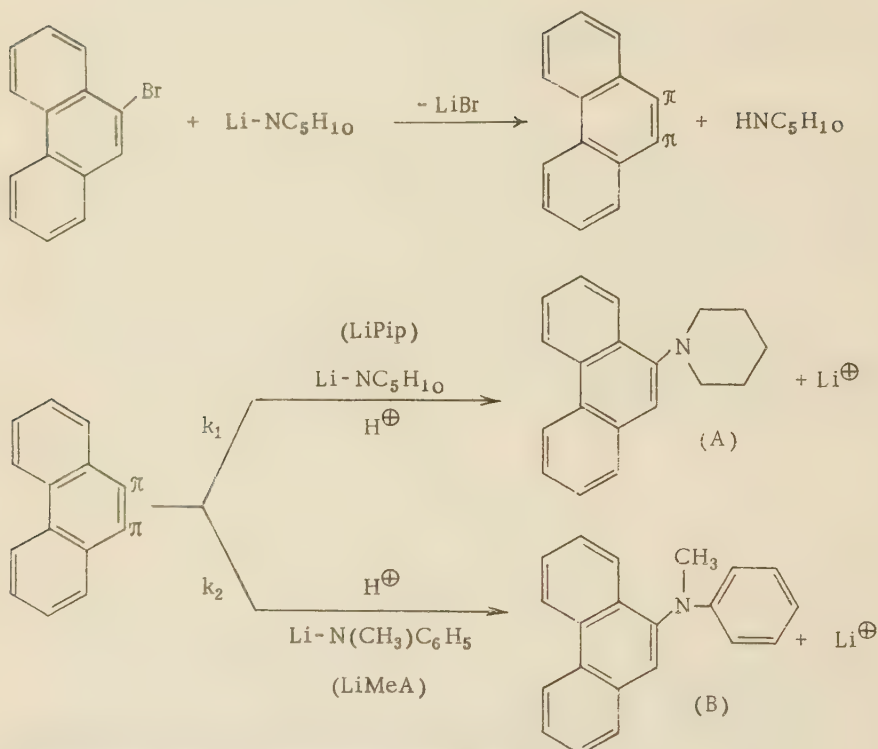
Lithium-phenolat, Lithium-tert.-butylat und Lithium-äthylat sowie N-Phenyl-piperidin konnten nicht addiert werden. Die Addition von Piperidin wurde mittels einer Dreikomponenten-Konkurrenz bewiesen, die weiter unten genau beschrieben ist.

b) Quantitative Untersuchung.

1) Lithium-amide sekundärer Basen.

Die Methode ist prinzipiell die gleiche, wie sie zum Nachweis des Arins als Zwischenstufe verwandt wurde. Es wurde das Verhältnis der RG-Konstanten der Addition k_2/k_1 für die Kombinationen Lithium-N-Methyl-anilid/Lithium-piperidid und Lithium-N-dicyclohexylamid/Lithium-piperidid an 9,10-Phenanthrin bestimmt. Lithium-N-Methyl-anilid setzt aus 9-Bromphenanthren kein Arin in Freiheit und auch Lithium-N-dicyclohexylamid ist in der Arinfreisetzung viel weniger aktiv als Lithium-piperidid (Lit. 9).

Man kann daher formulieren:



Bei Mitteilung auf 50% Umsatz gilt dann (vgl. S. 28) :

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_2}{k_1} \frac{[2 \text{ LiMeA} - B]}{[2 \text{ LiPip} - A]}$$

Dabei ist bereits berücksichtigt, dass sich Piperidin an 9,10-Phenanthren etwa genau so gut addiert wie Lithium-piperidid (vgl. S. 47).

Die Versuche wurden so angelegt, dass das in allen Fällen als Aringenerator verwendete 9-Bromphenanthren zuletzt in die Lösung, die bereits alle anderen Komponenten enthielt, eingebracht wurde. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte geschah auf infrarotspektroskopischem Weg, wie im experimentellen Teil angegeben.

Tabelle 10

Konkurrenzversuche des 9-Bromphenanthrens mit Lithium-piperidid und Lithium-N-methyl-anilid

Vers. Nr.	mMol Hal-Verbindung	mMol LiPip	mMol LiMeA	gef. mMol 9-C ₇ H ₈ N-C ₁₄ H ₉	gef. mMol 9-C ₅ H ₁₀ -C ₁₄ H ₉	$\frac{k_2}{k_1}$
1	20	100	300	3.75	4.0	0.31
2	10	55	50	0.725	1.71	0.46

Vers. Nr. 1 enthielt zusätzlich 100 mMol LiBr.

Für das Verhältnis der RG-Konstanten der Addition ergibt sich als Mittelwert

$$\frac{k_2}{k_1} = 0.38$$

das heisst, Lithium-piperidid lagert sich an 9,10-Phenanthr-in etwa 2.6mal schneller an als Lithium-N-Methyl-anilid.

Ganz entsprechend wurde die Konkurrenz Lithium-dicyclohexylamid/Lithium-piperidid durchgeführt. Über Ansatz und Ausbeuten vgl. Experimenteller Teil und die dort gemachten Bemerkungen.

Für das Verhältnis der RG-Konstanten der Addition ergab sich etwa

$$\frac{k_2}{k_1} \sim 0.05$$

Lithium-piperidid lagert sich hier also sogar an die 20mal rascher an als Lithium-dicyclohexylamid. Das extreme Produktverhältnis macht die Bestimmung weniger genau.

2) Lithium-thiophenolat.

Mit der Einführung dieser Verbindung in die Konkurrenz werden die bisher zur Addition herangezogenen stark basischen Lithiumverbindungen der sekundären Amine durch das wesentlich schwächer basische Thiophenolat-Anion ersetzt. Trotzdem reagiert das Lithium-thiophenolat von allen untersuchten Verbindungen am schnellsten mit dem 9,10-Phenanthr-in ab.

Tabelle

Konkurrenzversuche des 9-Bromphenanthrens mit Lithium-piperidid und Lithium-thiophenolat

Vers. Nr.	mMol Hal-Verbindung	mMol LiPip	mMol LiSC ₆ H ₅	gef. mMol C ₁₄ H ₉ -SC ₆ H ₅	gef. mMol C ₁₄ H ₉ -NC ₅ H ₁₀	$\frac{k_2}{k_1}$
1	10	55	50	5.07	0.345	17
2	10	55	50	4.85	0.332	17

Zur Auswertung wird die auf S. 40 angegebene Formel benutzt.

Dabei ist B = 9-Phenanthryl-phenyl-sulfid

A = 9-Piperidino-phenanthren

für Lithium-N-Methyl-anilid ist sinngemäss Lithium-thiophenolat einzusetzen, also

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[2 \text{ LiSC}_6\text{H}_5 - B]}{[2 \text{ LiNC}_5\text{H}_{10} - A]}$$

Als Mittelwert beider Messungen ergibt sich

$$\frac{k_2}{k_1} = 17$$

das heisst, Lithium-thiophenolat lagert sich 17mal schneller an 9,10-Phenantr-in an als Lithium-piperidid.

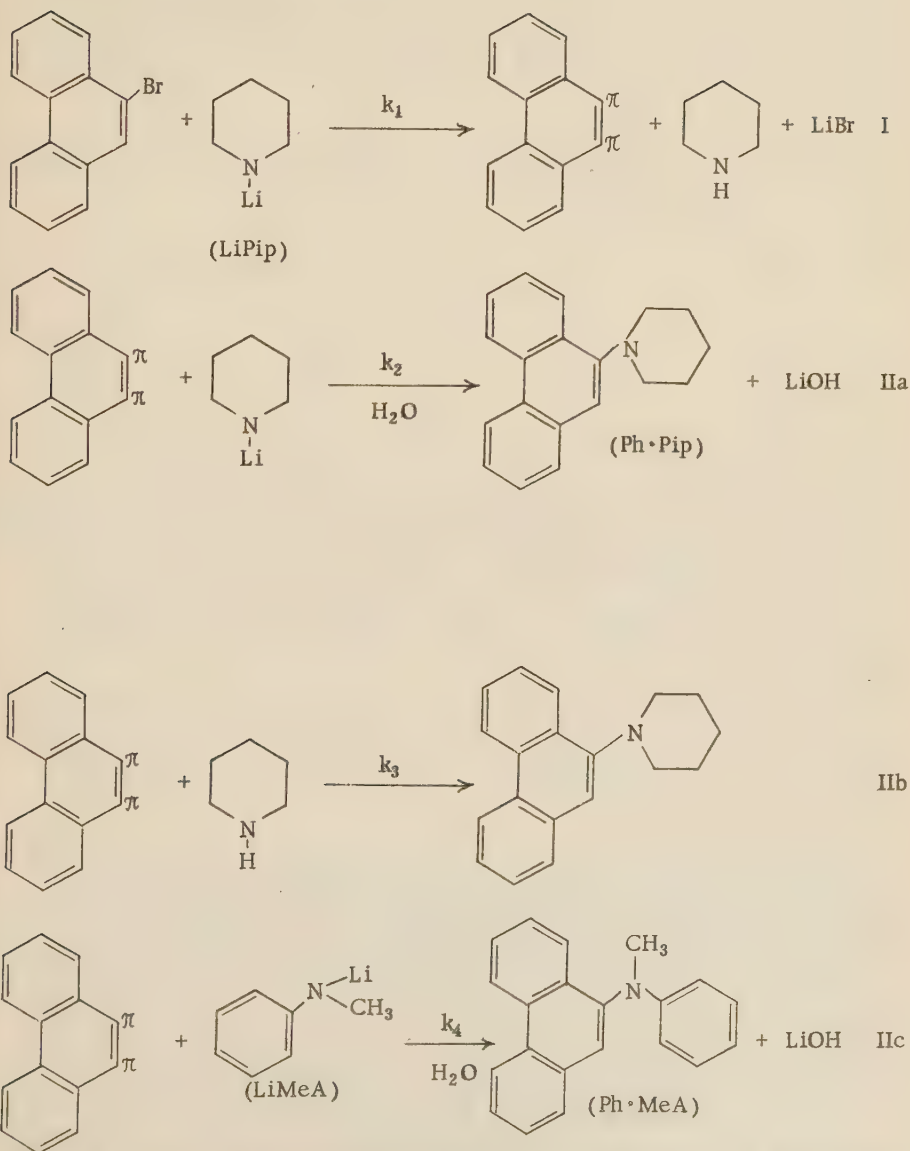
3) Lithium-piperidid und Piperidin.

Die von J. SAUER entdeckte Ausbeutesteigerung, welche die Anwesenheit von freier sek. Base beim Umsatz von Halogenaromaten mit Lithium-piperidid hervorruft, wurde schon erwähnt. Drei Möglichkeiten des Eingreifen von Piperidin in das Reaktionsgeschehen sind zunächst denkbar:

- 1) Piperidin reagiert in einer Aktivwasserstoffreaktion mit der durch die Lithium-piperidid-Anlagerung entstandenen metallorganischen Verbindung.
- 2) Piperidin vermag sich selbst ans Arin zu addieren und
- 3) Piperidin und Lithium-piperidid treten gleichzeitig in die Reaktion ein, wobei die Addition über einen Mehrzentrenprozess abläuft.

Da die Addition von Piperidin und Lithium-piperidid zu identischen Produkten führt, kann die Frage ob Piperidin zur Addition an Arine befähigt ist, nicht durch eine einfache Konkurrenz entschieden werden. Erst eine Dreikomponentenkonkurrenz gestattet die Klärung. Aus Gründen der Aufarbeitung wählte ich das System 9-Bromphenanthren-Lithiumpiperidid-Lithiummethylanilid und Piperidin.

Die Versuchsanordnung ist folgende:



Das in Reaktion I gebildete Phenanthren-~~in~~ reagiert in Reaktion IIa mit Lithium-piperid zu 9-Piperidino-phenanthren abzureagieren. Vielleicht ist nach Schritt IIb auch Umsatz mit Piperidin zu ebenfalls 9-Piperidino-phenanthren möglich. Im Schritt IIc erfolgt schliesslich Anlagerung von Lithium-methylanilid zu 9-Methylanilino-phenanthren.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: Bei konstanten Konzentrationen an Lithium-piperidid und Lithium-methylanilid wurden den Ansätzen steigende Mengen Piperidin zugesetzt. Beteiligt sich die freie Base ebenfalls an der Konkurrenz um das Arin, dann sollte mit steigender Piperidinkonzentration die Ausbeute an 9-Methylanilino-phenanthren zurückgehen und die an 9-Piperidino-phenanthren natürlich ansteigen.

Voraussetzung für ein Gelingen ist dabei, dass zwischen Piperidin und Lithium-methylanilid kein Gleichgewicht folgender Art auftritt:



Die Konzentrationen an Piperidin und Lithium-methylanilid würden dadurch unter Umständen erheblich verfälscht. Der Nachweis für eine extreme Gleichgewichtslage zu Gunsten der Produkte der linken Seite wurde so geführt, dass 9-Bromphenanthren bei Gegenwart von Piperidin mit Lithium-methylanilid in Äther mehrere Stunden rückflussgekocht wurde. Das im Zuge obiger Gleichung gebildete Lithium-piperidid hätte dabei mit 9-Bromphenanthren 9-Piperidino-phenanthren bilden müssen. Die IR-Analyse des Reaktionsproduktes zeigte keine Spur dieser Substanz.

Lithium-methylanilid für sich allein reagiert nämlich nicht mit 9-Bromphenanthren zu Methylanilino-phenanthren ab, es tritt nur langsame Reduktion zu Phenanthren ein. Das Lithium-anilid ist als zu schwache Base nicht mehr zur Freisetzung des Arins aus Halobenzol befähigt.

Geändert wurde bei den im folgenden beschriebenen Versuchen innerhalb der Reihe nur die Konzentration des Piperidins, alle anderen Versuchsbedingungen wurden konstant gehalten. Die Reaktionspartner befanden sich gegenüber 9-Bromphenanthren im mindestens fünffachen Überschuss, um während des gesamten Reaktionsablaufes weitgehend konstante Verhältnisse zu gewährleisten. Die Ausführung erfolgte so, dass zu der ätherischen Lösung des Lithium-piperidids und Lithium-methylanilids die jeweils erforderliche Menge Piperidin zugegeben wurde; zuletzt wurde das 9-Bromphenanthren in die Lösung eingebracht. Nach fünfstündigem Kochen und Stehenlassen über Nacht wurde hydrolysiert und die Reaktionsprodukte durch fraktionierte Hochvakuumdestillation isoliert. Die Analyse des Gemisches von 9-Piperidino- und 9-Methylanilino-phenanthren erfolgte auf IR-spektroskopischem Weg.

Über die Ansätze und die Ausbeuten unterrichtet folgende Zusammenstellung:

Standardansatz: 300 mMol Lithium-methylanilid, 100 mMol Lithium-piperidid und 20 mMol 9-Bromphenanthren in Gegenwart von 100 mMol LiBr.

Versuch Nr.	Zusatz an freiem Piperidin (mMol)	Ausbeuten an	
		9-Methylanilino- phenanthren (mMol)	9-Piperidino- phenanthren (mMol)
1	0	3.75	4.0
2	100	3.36	6.6
3	200	1.55	4.06
4	300	2.5	8.4
5	450	1.49	8.01
6	600	1.4	12.0

Standardansatz: 50 mMol Lithium-methylanilid, 55 mMol Lithium-piperidid und 10 mMol 9-Bromphenanthren (LiBr-frei).

Versuch Nr.	Zusatz an freiem Piperidin (mMol)	Ausbeuten an	
		9-Methylanilino- phenanthren (mMol)	9-Piperidino- phenanthren (mMol)
7	0	0.725	1.71
8	50	1.02	5.05

Man sieht, dass bei steigendem Piperidinzusatz die Ausbeute an 9-Methylanilino-phenanthren auf fast ein Drittel zurückgeht, während die Ausbeute an 9-Piperidino-phenanthren dagegen auf das Dreifache ansteigt. Gleichzeitig nimmt mit zunehmender Piperidinkonzentration die Gesamtausbeute bis fast auf das Doppelte zu.

Die quantitative Auswertung führt schliesslich zu dem Ergebnis, dass Piperidin etwa genau so schnell angelagert wird wie Lithium-piperidid, dieses wiederum dreimal schneller als Lithium-methylanilid. Unter Berücksichtigung des auf Seite 43 aufgeführten Formelschemas gilt:

$$\frac{d(\text{Ph} \cdot \text{Pip})}{dt} = k_2 (\text{LiPip}) (\text{Arin})$$

$$\frac{d(\text{Ph} \cdot \text{Pip})}{dt} = k_3 (\text{HPip}) (\text{Arin})$$

$$\frac{d(\text{Ph} \cdot \text{MeA})}{dt} = k_4 (\text{LiMeA}) (\text{Arin})$$

$$\frac{d(\text{Ph} \cdot \text{Lip})}{dt} = k_2 (\text{LiPip}) (\text{Arin}) + k_3 (\text{HPip}) (\text{Arin})$$

$$\frac{d(\text{Ph} \cdot \text{Pip})}{d(\text{Ph} \cdot \text{MeA})} = \frac{k_2 (\text{LiPip}) + k_3 (\text{HPip})}{k_4 (\text{Li} \cdot \text{MeA})}$$

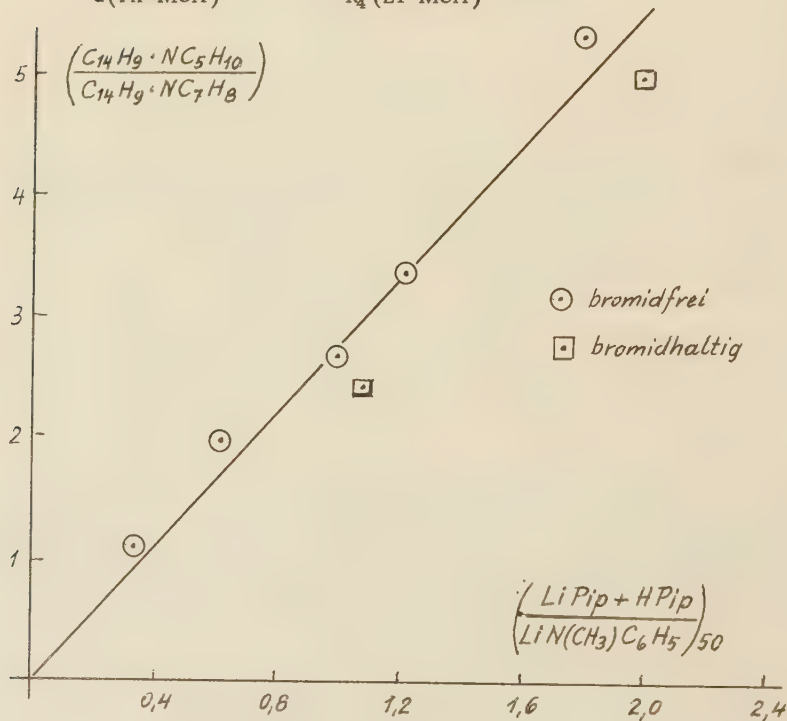
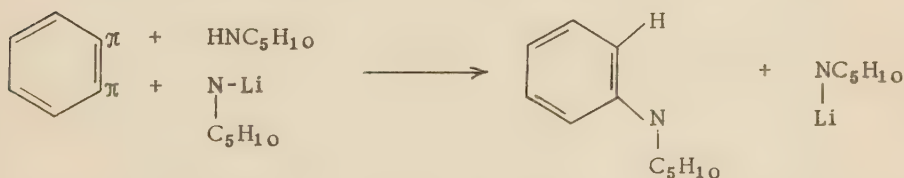


Abb. 13

Eine mögliche Fehlerquelle bei diesem Verfahren beruht in der geringen Gesamtausbeute, besonders bei dem ersten Versuch. Falls die Neigung zum Eintritt in harzbildende Reaktionen für die als Zwischenprodukte postulierten Lithiumverbindungen A und B des Formelschemas auf Seite 43 nicht gleich ist, d.h. also beide Verbindungen von der Piperidinkonzentration verschieden beeinflusst werden, könnte das Ergebnis nicht als zuverlässig betrachtet werden. Die Abweichung beim Versuch 6 rührt sicher zum Teil von der hier wegen der geringen Menge an 9-Methylanilino-phenanthren schon schwierigen IR-Vermessung her.

Zusammenfassend scheint die Frage der Additionsfähigkeit des Piperidins an das Arin aber jetzt doch in der Richtung geklärt zu sein, dass Piperidin selbst durchaus in der Lage ist, mit dem Arin zu reagieren und zwar, wie die quantitative Auswertung zeigt, sogar ebenso schnell wie Lithium-piperidid.

Die kinetischen Resultate sind nur mit einem Nebeneinander der Piperidin- und Lithium-piperidid-Addition vereinbar. Der Mehrzentrenprozess gemäss

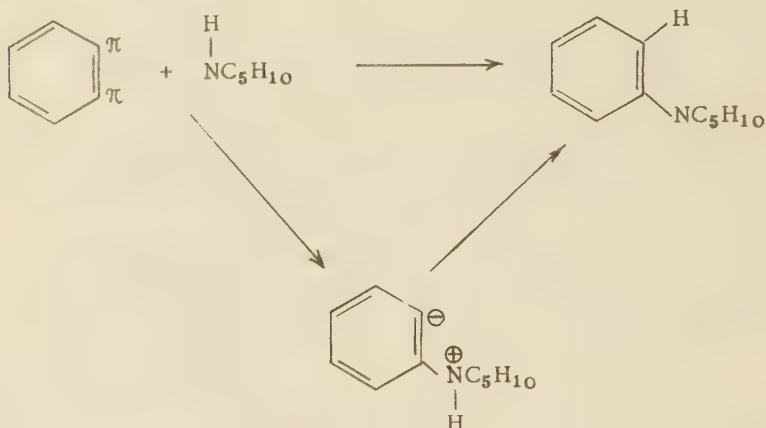


sollte zu einer Reaktion dritter Ordnung führen; deren Auswertung führt in Abb. 13 zu drastischen Abweichungen von der Geraden. Dass sich der Konkurrenzversuch mit Additionsreaktionen zweiter Ordnung auswerten lässt und gemäss Abb. 13 zur erwarteten Geraden führt, gestattet es, den Mehrzentrenprozess auszuschliessen. Ein Vorbehalt sei allerdings angeführt: Eine Komplexbildung zwischen Lithium-piperidid und Piperidin vermag das Bild zu ändern, wenn die Komplexe so stabil sind, dass die Komponenten ihre kinetische Unabhängigkeit verlieren.

Es sei nicht verkannt, dass das Resultat neue Probleme bietet. Lithium-alkoholate und Lithium-phenolat konnten nicht addiert werden. Warum vermögen es die viel schwächer basischen freien sekundären Amine?

Die Betrachtung der Produkte hilft weiter. Während die Lithium-piperidid-Addition zu einer neuen metallorganischen Verbindung, also zu einem energiereichen Produkt führt, liefert die Anlagerung des Piperidins sofort das stabile N-Phenylpiperidin. Ich vermute, dass sich das unterschiedliche Energieniveau der beiden Addukte bereits im Übergangszustand der Addition auswirkt. Der Befund erscheint nun weniger anomal; Piperidin ist zwar nur schwach nucleophil; seine Anlagerung erfährt aber mit der Bildung eines energieärmeren Produkts eine mächtige Förderung.

Diese Erklärung, wenn man sie anzunehmen gewillt ist, schliesst gleichzeitig auch bereits eine Entscheidung der Frage ein, ob sich die Addition des Piperidins ein- oder zweistufig vollzieht; nur die einstufige Addition führt zum energiearmen Produkt:



4) Diskussion.

Zusammenfassend wurden für die RG-Konstanten der Addition folgende Werte erhalten, bezogen auf Lithium-piperidid als Standard:

Li-piperidid	$\equiv$ 100
Li-phenyl (LiBr-haltig)	1000
Li-thiophenolat	1700
Piperidin	100
Li-N-methyl-anilid	38
Li-dicyclohexylamid	$\sim$ 5
Li-phenolat	$<$ 3
Li-tert.-butylat	$<$ 3
Li-äthylat	$<$ 3

Es steht ausser Zweifel, dass auch in diesem Fall kein einfacher Zusammenhang zwischen Nucleophilität und Basenstärke, also der Bereitschaft zur Aufnahme des Protons, existiert. Die schwache Base Thiophenolat wird wesentlich besser addiert als die starke Base Lithium-phenyl, ebenso überrundet Piperidin die wesentlich stärkeren Basen Phenolat und Alkoholat. Für die schlechte Addition des sperrigen Lithium-dicyclohexylamids werden dagegen wohl sterische Faktoren verantwortlich sein.

Eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wird bei Zugrundelegung einer Beziehung zwischen Polarisierbarkeit und nucleophilem Charakter erzielt.

Alle diese Zahlenwerte sind, hier wie bei den kinetischen Messungen, nur Relativwerte. Ausserdem ist ungeklärt, ob sich die monomere oder die dimere Lithiumbase addieren, oder vielleicht beide. Ebenso haben wir keine Kenntnis einer etwaigen Beziehung zwischen Selektivität des Arins und der absoluten RG der Basenaddition.

Kurz sei noch einmal die Möglichkeit einer komplexen Bindung von Lithiumpiperidid und Piperidin gestreift. Wenn sich die Addition aus derartigen Komplexen (vgl. S. 16) heraus vollzieht, ist der Unterschied zwischen Piperidin und Lithiumpiperidid weitgehend aufgehoben, da beide Partner von der Veränderung des Zentralatoms (H oder Li) gleichmässig betroffen werden:



Leider ist das Komplexverhalten des Piperidins bisher nicht untersucht worden, so dass diese Vorstellungen nicht über den Rahmen einer Arbeitshypothese hinausgehen können.

V. Konkurrierende Substitutionsmechanismen beim 1-Fluornaphthalin

Von R. HUISGEN und J. SAUER wurde der Mechanismus der Bildung von 1- und 2-Naphthyl-piperidin aus den verschiedenen 1- und 2-Chlor- -Brom- und -Jod-naphthalinen mit Lithium-piperidid in Äther untersucht. In allen Fällen konnten dabei fast genau gleiche Isomerenverhältnisse festgestellt werden, ein Ergebnis, wie es bei der Ausbildung des Naphth-ins als Zwischenstufe zu erwarten ist. Über die Einzelheiten unterrichtet die beigefügte Tabelle (J. SAUER, Diss. München, 1957).

Tabelle 11

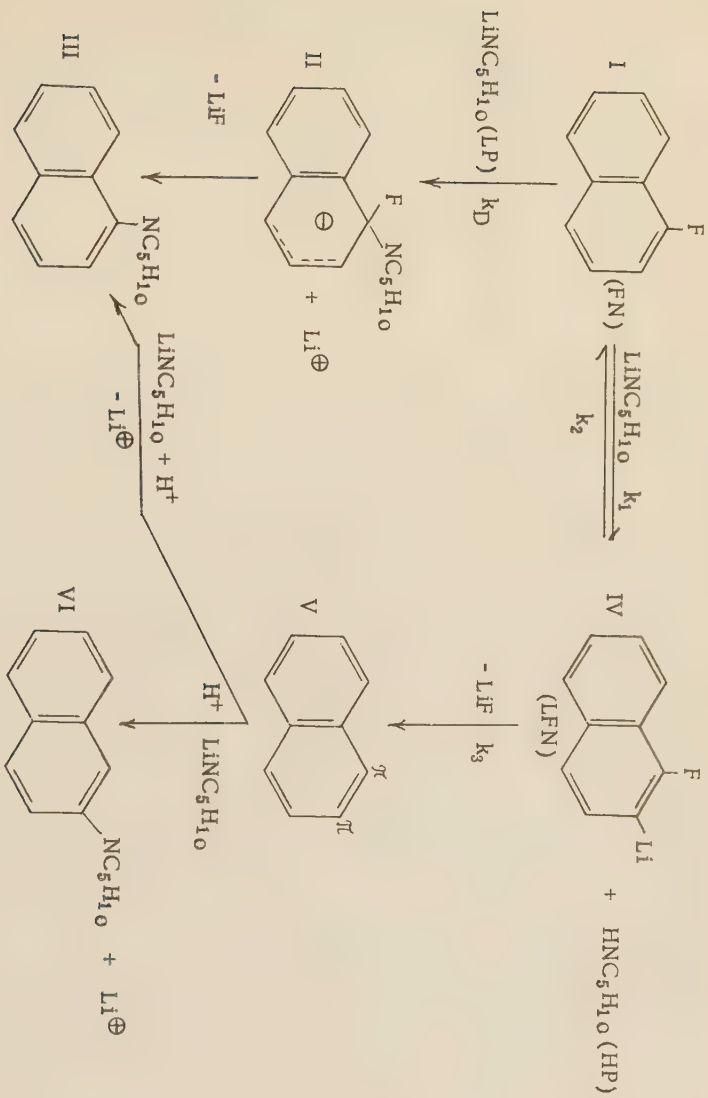
1-Cl-Naphthalin	31.5%	1-	68.5%	2-Naphthyl-piperidin
2-Cl-Naphthalin	31.2%	1-	68.8%	2-Naphthyl-piperidin
1-Br-Naphthalin	30 %	1-	70 %	2-Naphthyl-piperidin
2-Br-Naphthalin	31 %	1-	69 %	2-Naphthyl-piperidin
1-J-Naphthalin	34.4%	1-	65.6%	2-Naphthyl-piperidin
2-J-Naphthalin	31.4%	1-	68.6%	2-Naphthyl-piperidin
1-F-Naphthalin	31.4%	1-	68.6%	2-Naphthyl-piperidin
2-F-Naphthalin	30.7%	1-	69.3%	2-Naphthyl-piperidin

Für das Überwiegen der β -Addition werden dabei elektronische Faktoren verantwortlich gemacht. Ein Einfluss sterischer Faktoren im Sinne einer noch weitergehenden β -Addition konnte von L. ZIRNGIBL (Lit. 16) erst bei sehr sperrigen Anionen wie Lithium-dicyclohexylamid und Lithium-diisopropylamid beobachtet werden.

Bemerkenswerte Ergebnisse wurden erhalten, als man bei den Versuchen mit 1-Fluornaphthalin der Reaktionslösung noch freies Piperidin zusetzte. Mit steigender Piperidinkonzentration schnellte die Ausbeute an 1-Naphthyl-piperidin bis zum Zweieinhalbfachen des Wertes ohne Piperidinzusatz in die Höhe (Lit. 17).

Ein analoges Ergebnis wurde von J.F. BUNNET und T.K. BROTHERTON (Lit. 18) erhalten, die 1-Fluornaphthalin mit Natriumamid in siedendem Piperidin umsetzten und dabei 60% 1-Piperidino- und 40% 2-Piperidino-naphthalin erhielten, während der Eliminierungsmechanismus allein nur 32% 1- und 68% 2-Piperidino-naphthalin ergab.

Eine Deutung dieses überraschenden Befundes gelingt unter der Annahme, dass durch den Piperidinzusatz das Metallierungsgleichgewicht auf die Seite des Fluornaphthalins verschoben wird, der Arinmechanismus dadurch unterdrückt wird und gleichzeitig ein additiver, sich ohne Umlagerung vollziehender Substitutionstyp immer mehr zum Zuge kommt. Diese Vorstellungen verlangen ein Reaktionsschema, wie es nebenstehend skizziert ist.



Daraus lässt sich ableiten (J. SAUER, Dissertation München, 1957):

$$\frac{d(\text{Arin})}{dt} = k_3 (\text{LFN}) = \frac{k_3 k_1}{k_2} \frac{(\text{LP}) (\text{FN})}{(\text{HP})}$$

$$\frac{d(\text{Add.})}{dt} = k_D (\text{FN}) (\text{LP})$$

$$\frac{d(\text{Arin})}{d(\text{Add.})} = \frac{k_3 \cdot k_1}{k_2 \cdot k_D} \frac{1}{(\text{HP})}$$

Das Verhältnis von 1- zu 2-Naphthyl-piperidin bzw. Arin/Add. sollte also nur eine Funktion der Piperidinkonzentration sein; der Versuch zeigt aber, dass das Verhältnis LiPip/HPip viel ausschlaggebender ist. Das bedeutet, dass Lithium-piperidid mit einer höheren Reaktionsordnung als 1 in die Geschwindigkeitsgleichung der Arinbildung eingehen muss. Nachdem stöchiometrisch nur ein Mol Lithium-piperidid auf ein Mol 1-Fluornaphthalin verbraucht wird, kann das zusätzlich benötigte Lithium-piperidid nur eine katalytische Funktion ausüben.

Um einen quantitativen Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erhalten, wurden weitere Versuche so angelegt, dass das Lithium-piperidid im zehnfachen Überschuss gegenüber 1-Fluornaphthalin in der Lösung vorhanden war. Auf diese Weise wurde vermieden, dass im Zuge der Reaktion durch Verbrauch des Lithium-piperidids eine nennenswerte Änderung des Ausgangsverhältnisses LiPip:HPip erfolgte. Es wurden zehn Versuche ausgeführt, bei denen das Verhältnis Lithium-piperidid zu Piperidin von 1:1 bis 1:10 variiert wurde. Die Konzentration der Lösung an Piperidin wurde dabei durch Änderung des Volumens konstant gehalten. Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses von dem Reaktionsprodukt geschah auf infrarotspektroskopischem Weg. Die beigefügte Tabelle gibt über die erhaltenen Ergebnisse Auskunft (vgl. auch Lit. 19)

Die graphische Auftragung erfolgte für den Eliminierungs-Additionsmechanismus gegen $(\text{LiPip})/(\text{HPip})$ sowie gegen $(\text{LiPip})^2/(\text{HPip})^2$.

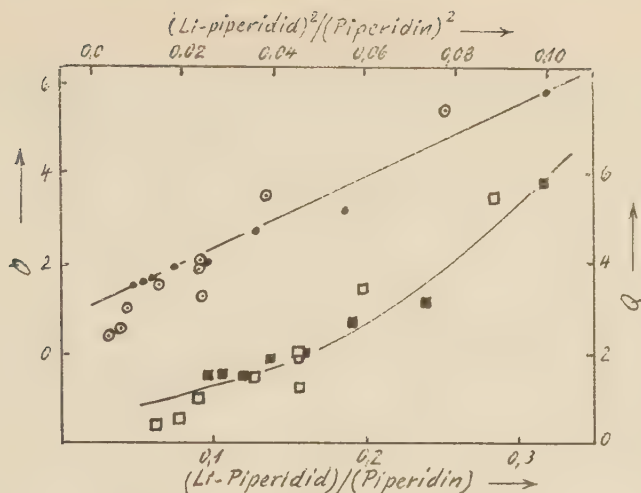


Abb. 14

1-Fluor-naphthalin und Lithium-piperidid. Abhängigkeit des Verhältnisses von Eliminierungs- und Additionsmechanismus (Q) von den Konzentrationen des Lithium-piperidids und Piperidins. Die mit $\circ \bullet$ wiedergegebenen Messdaten beziehen sich auf linke Abszisse und obere Ordinate, die $\square \blacksquare$ auf den rechten und unteren Achsenmasstab. $\bullet$ und $\blacksquare$ kennzeichnen die Versuche der Tab. 12.

Dabei fanden nicht nur die in der Tabelle angegebenen Werte Verwendung, es wurden auch die Werte von J. SAUER (Diss. München 1957) und ältere eigene Werte ohne Lithium-piperidid-Überschuss in die Darstellung mit einbezogen.

Die für das Verhältnis der Reaktionsordnungen der beiden Substitutionsmechanismen aufgefundene Funktion ist ausserordentlich schwer deubar. Bei Auftragung von Eliminierungs-/Additionsmechanismus (= $Arin/Add.$) gegen $(LiPip)^2/(HPip)^2$ gelangt man zwar zu einer linearen Funktion, die allerdings nicht durch den Koordinaten-Nullpunkt führt. Will man die genannte Funktion deuten, so hätte man zu schliessen, dass die kinetische Reaktionsordnung der Eliminierung zwei Mol Lithium-piperidid mehr enthält, als der additive Mechanismus. Von den mindestens drei Mol Lithium-piperidid braucht natürlich nur eines in die Stöchiometrie einzugehen; die beiden anderen vermögen eine katalytische Funktion zu entfalten.

Das Schema auf Seite 52 ist also folgendermassen abzuändern, wobei noch nicht berücksichtigt wurde, dass wahrscheinlich Piperidin ebenfalls ins Quadrat erhoben werden muss.

Tabelle 12

Tabelle zum Umsatz von 1-Fluornaphthalin mit Lithium-piperidid

LiPip:HPip	LiPip	HPip	Ausbeute	% 2-Naphthyl- piperidin (II)	Arin/Add. Q
1 : 1	0.475	0.50	73.7	72.2	-
1 : 2	0.238	0.50	85.0	64.5	11.7
1 : 3	0.158	0.50	90.2	59.7	5.80
1 : 4	0.119	0.50	82.7	53.1	3.14
1 : 5	0.095	0.50	95.0	51.0	2.68
1 : 6	0.0792	0.50	88.5	46.7	2.00
1 : 7	0.068	0.50	99.5	45.5	1.86
1 : 8	0.0594	0.50	94.7	42.6	1.56
1 : 9	0.0528	0.50	86.6	42.3	1.53
1 : 10	0.0475	0.50	95.0	42.0	1.50

Zu Spalte 1: Ausgangsverhältnis

Zu Spalte 2: Nach 50% Umsatz; Mol/l

Zu Spalte 3: Mol/l

Zu Spalte 4: Ausbeute an Gemisch der reinen Naphthyl-piperidine in %

Zu Spalte 5: % 2-Naphthyl-piperidin im Gemisch (II)

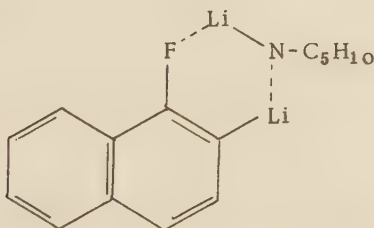
Zu Spalte 6: $Q = \frac{\text{Produkt (Eliminierung)}}{\text{Produkt (Addition)}} = \frac{\% \text{II}}{70 - \% \text{II}}$

$$\frac{d(\text{Arin})}{dt} = k_3 (\text{LFN}) = \frac{k_3 \cdot k_1}{k_2} \frac{(\text{LP})^3 (\text{FN})}{(\text{HP})}$$

$$\frac{d(\text{Add.})}{dt} = k_D (\text{FN}) (\text{LP})$$

$$\frac{d(\text{Arin})}{d(\text{Add.})} = \frac{k_3 k_1}{k_2 k_D} \frac{(\text{LP})^2}{(\text{HP})}$$

Eine plausible formelmässige Darstellung dieses Ergebnisses stösst auf grosse Schwierigkeiten, da sich keine Aussagen darüber machen lassen, inwieweit etwa Solvatisierungen vom Typ

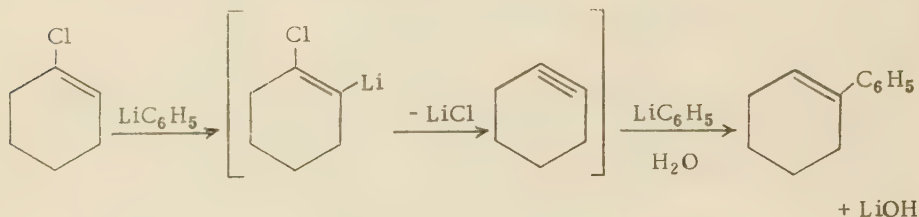


eine Rolle spielen. Ebensovienig ist über den Solvatisierungsgrad von Anfangs- und Endzustand der Reaktionsteilnehmer etwas bekannt; auch der Assoziationsgrad des Lithium-piperidids selbst ist noch nicht völlig sicher.

Wenngleich das Problem noch ungelöst ist, seien einige mögliche Anhaltspunkte aufgezeigt. Die Aktivität des freien und des im Autokomplex gebundenen Lithium-piperidids kann für die beiden Substitutionsmechanismen verschieden sein. Dass die Solvation durch Piperidin die Bildung des Anions II stärker fördert als den Eliminierungsmechanismus, erscheint plausibel; wie weit bei hohen Lithium-piperidid-Konzentrationen eine Komplexbildung das freie Piperidin blockiert, ist eine offene Frage. Auch können die RG-bestimmenden Akte der beiden Mechanismen mit und ohne Umlagerung unterschiedliche Salzeffekte aufweisen. Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass wir lediglich vom Eliminierungsmechanismus der Halogenaromaten konkrete und experimentell gut fundierte Vorstellungen haben. Die Formulierung der Substitution ohne Umlagerung über die Zwischenstufe II ist nur eine Extrapolation aus dem Verhalten aktivierter Arylhalogenide.

VI) Das Cyclohexin

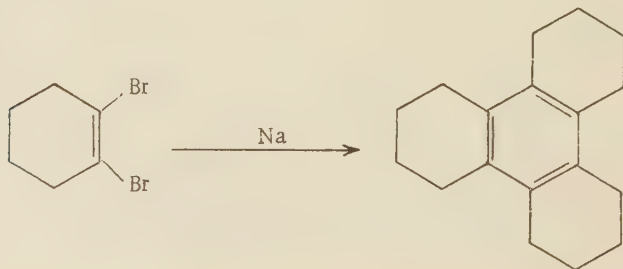
Von Interesse ist die Frage, ob der zum Arin führende Eliminierungstyp auf die aromatische Reihe beschränkt ist, oder ob bei aliphatischen Verbindungen wie Chlorcyclohexen beim Umsatz mit Lithium-phenyl ebenfalls eine dem Arin analoge Zwischenstufe, das Cyclohexin, durchlaufen wird:



Die Bildung von 1-Phenyl-cyclohexen-1 beim Umsatz von 1-Chlor-cyclohexen-1 mit Lithium-phenyl im Bombenrohr wurde von G. WITTIG und G. HARBOTH beobachtet (Lit. 21).

Es ist vorauszusehen, dass bei der Ausbildung einer Dreifachbindung, die starke Abwinkelung der Valenzen dem intermediär entstehenden Cyclohexin einen hohen Energieinhalt aufdiktiert. Tatsächlich sind auch Cyclohexin und Cycloheptin in der Literatur bisher nicht beschrieben. Angaben finden sich erst über das Cyclooctin und seine höheren Homologen.

FAVORSKY fand, dass bei achttägiger Einwirkung von Natrium auf 1,2-Dibrom-cyclohexen in Äther bei Zimmertemperatur Dodekahydro-triphenylen gebildet wird (Lit. 23),

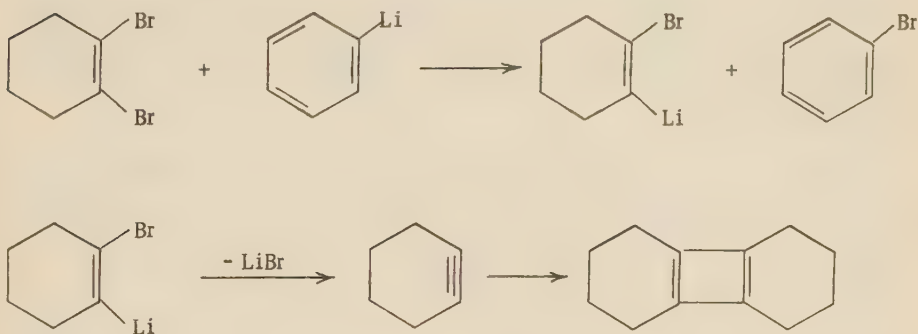


ein Ergebnis, dass sowohl durch Trimerisierung von Cyclohexin, analog dem Beispiel $3 \text{ HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$, gedeutet werden kann, als auch durch dreifache WURTZ-FITTIG-Reaktion des Dibrom-cyclohexens.

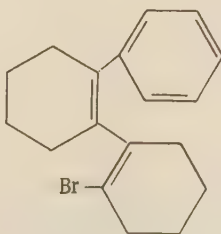
Eine Nacharbeitung der von FAVORSKY vorgenommenen Versuche, diesmal mit fein verteiltem Natrium in siedendem Xylol und Dibrom-cyclohexen ergab etwa 10% rein isolierbares Dodekahydro-triphenylen.

Ziel der nachfolgenden Arbeiten war es, Oktahydro-diphenylen aus Chlor-brom-cyclohexen durch Einwirkung von Lithium-phenyl zu gewinnen. Die Verbindung sollte durch Dimerisation von Cyclohexin entstehen. Allerdings war mit der Möglichkeit einer sofortigen Verschiebung der Doppelbindungen aus der Cyclobutadienlage zu rechnen. Der Darstellung des Chlor-brom-cyclohexens stellten sich aber solche Schwierigkeiten in den Weg, dass an dessen Stelle Dibromcyclohexen verwendet wurde.

Erste Stufe bei der Reaktion sollte ein schon von anderen Fällen her bekannter Halogen-Metallaustausch sein, dem sich dann Lithiumbromid-Abspaltung unter Ausbildung des Cyclohexins anschliessen sollte.



Während die erste Stufe noch beschriftet wurde, wie das Auftreten von Brombenzol im Reaktionsprodukt zeigte, konnte für die zweite kein Anhaltspunkt gefunden werden. Isoliert wurden als Folgeprodukte nur 1-Brom-2-phenyl-cyclohexen-1 und eine zweite bromhaltige Verbindung, der wahrscheinlich die Struktur

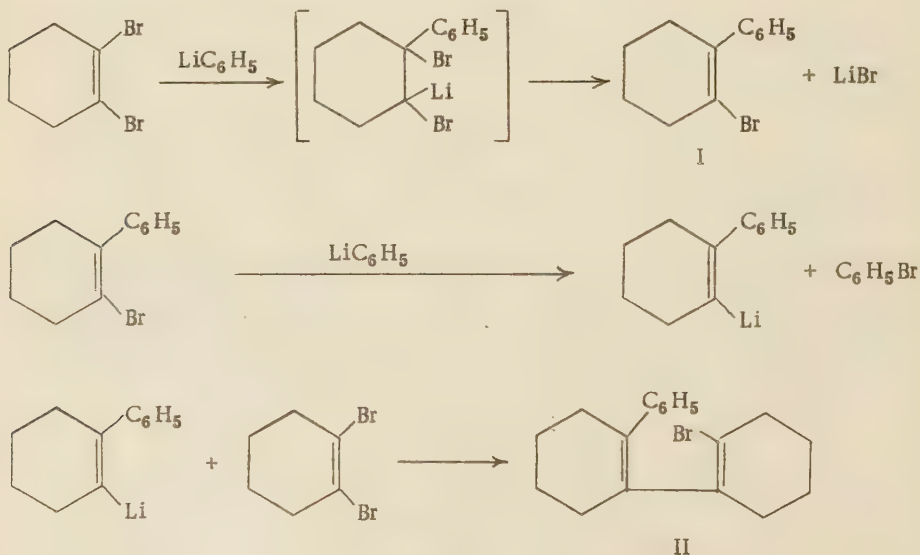


zuzuordnen ist.

Die Versuche wurden so angelegt, dass einmal das Lithium-phenyl zu vorgelegtem Dibrom-cyclohexen im Verhältnis 1.2 : 1 zugetropft wurde, das andere Mal das Dibrom-cyclohexen zum vierfachen Überschuss an Lithium-phenyl. Aufgearbeitet wurde nach genügend langer Reaktionszeit durch Carboxylierung mit Trockeneis und daran anschliessende Aufteilung in saure und neutrale Fraktionen.

Als saure Fraktion wurde immer nur Benzoesäure, herrührend von überschüssigem Lithium-phenyl, gefunden. In der neutralen Fraktion konnten Brombenzol und die beiden schon erwähnten Verbindungen isoliert werden. Die Trennung dieser Produkte erfolgte durch fraktionierte Vakuumdestillation. Das 1-Phenyl-2-bromcyclohexen-1 (I) ging dabei bei 145 - 147°C/10 Torr über, das 1-[2-Bromcyclohexen-1-yl] - 2-phenyl-cyclohexen-1 (II) bei 190-192°C/10Torr.

Bei dem Versuch Lithium-phenyl : Dibrom-cyclohexen = 1 : 1 war dabei Verbindung II Hauptprodukt (5.0 g), Verbindung I war in geringerer Menge vorhanden (3.0 g), während bei dem Versuch Lithium-phenyl zu Dibrom-cyclohexen = 4 : 1 fast nur Verbindung I entstand. Diese Ergebnisse, die das Auftreten eines Cyclohexins bei dieser Reaktion ausschliessen, lassen sich nach untenstehendem Formelschema deuten:

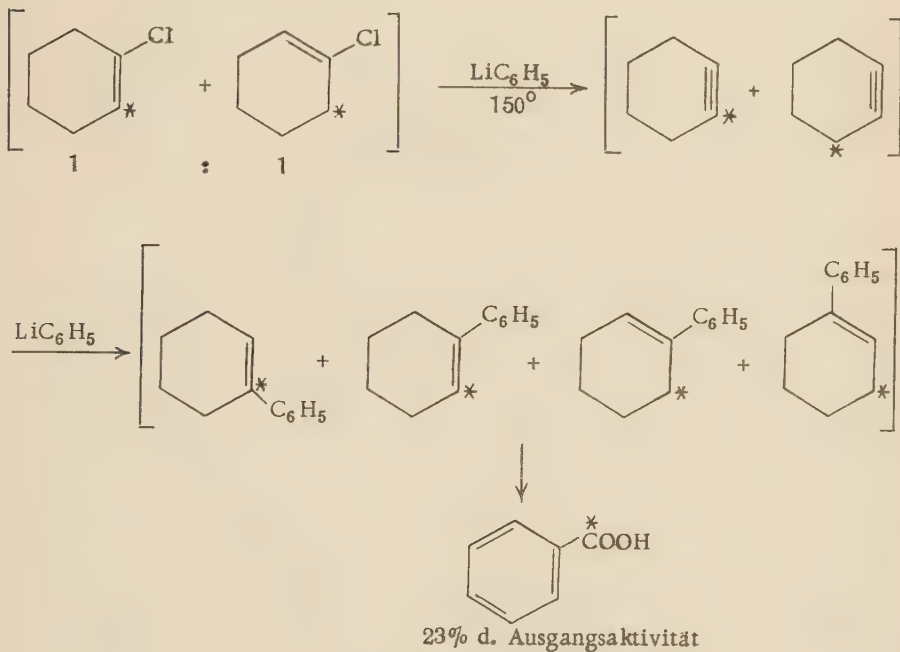


Der erste Schritt besteht in einer Addition von Lithium-phenyl an die Doppelbindung des Dibrom-cyclohexens. Die anschliessende Abspaltung von Lithiumbromid liefert Verbindung I. Dieses ist in Schritt II in der Lage, mit Lithium-phenyl einen Halogen-Metall-Austausch einzugehen, die neu entstehende Lithiumverbindung reagiert nun ihrerseits mit Dibrom-cyclohexen zu Verbindung II ab.

Bei den Versuchen mit vorgelegtem Überschuss an Lithium-phenyl kann dem Reaktionsschema zufolge Verbindung II nicht entstehen, da das zu ihrer Bildung benötigte Dibrom-cyclohexen sofort durch Lithium-phenyl abgefangen wird.

Von ROBERTS wurden Versuche durchgeführt, die die Umsetzung von ^{14}C -markierten Chlor-cyclohexen mit Lithium-phenyl in Äther bei hoher Temperatur zum Inhalt hatten.

ROBERTS fand dabei eine Verteilung der Radioaktivität, die einen Reaktionsablauf über das Cyclohexin fordert:



EXPERIMENTELLER THEIL

A) Allgemeines

Vorbereitung der Reaktionsgefäße

Beim Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wie Lithium-phenyl und Lithium-piperidid ist auf völligen Luft- und Feuchtigkeitsausschluss zu achten. Die zur Umsetzung bestimmten Gefäße werden deshalb vorher evakuiert und auf etwa 70-80°C erhitzt, um Reste von Wasser zuverlässig zu entfernen. Anschliessend lässt man trocknen, sauerstofffreien Stickstoff (s. H. LUX Experimentierkunst, S. 61) durch einen Stutzen am Rührverschluss in die Gefäße strömen und führt die Reaktion im Stickstoffstrom unter Beachtung der allgemein bekannten Massnahmen gegen Luft- und Feuchtigkeitseintritt durch. Um Unfälle zu vermeiden, wird der Reaktionskolben durch ein mit Quecksilber gefülltes Sicherheitsventil gegen die Atmosphäre abgesichert. Zur Verringerung der Lösungsmittelverluste beim Arbeiten in siedendem Äther empfiehlt es sich, Intensiv-Rückflusskühler zu benutzen.

Reinigung und Trocknung des Äthers

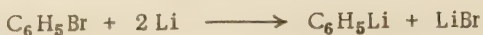
Kauflicher Äther wird einige Tage mit Calciumchlorid vorgetrocknet, anschliessend wird abfiltriert und Natriumdraht eingepresst. Nach ein- bis zweitägigem Stehen wird der Äther in einen Kolben übergeführt, neues Natrium eingepresst und nun einen Tag unter Rückfluss gekocht. Der für die Reaktion verwendete Äther wird direkt aus einem mit frischem Na-draht beschickten Kolben in eine trockene und mit Stickstoff gefüllte Bürette abdestilliert, aus der er dann, ohne mit der Aussenluft in Berührung zu kommen, unter Stickstoff in den Reaktionskolben abgefüllt werden kann.

Reinigung der übrigen Ausgangsmaterialien

Das für viele Umsetzungen verwendete Piperidin wurde mit überschüssigem, gekörnten Lithiumhydrid längere Zeit gekocht, fraktioniert destilliert und in Schliffflaschen über festem Kaliumhydroxyd aufbewahrt. Ähnlich wurde mit den anderen Basen verfahren. Verbindungen, die gegen Phosphorpentoxyd stabil sind, wurden mit diesem Trockenmittel behandelt. Feste Verbindungen, wurden aus geeigneten Lösungsmitteln solange umkristallisiert, bis der Literaturschmelzpunkt erreicht war.

B) Darstellung einiger Ausgangssubstanzen

Lithium-phenyl (bromidhaltig) [Org.Reactions VIII, S. 286 (1954)]



Lithium-phenyl bromidfrei (vgl. W. SCHLENK u. J. HOLTZ, Ber.dtsch.chem.Ges. 50, 262 [1917]).



Das rohe Quecksilberdiphenyl wurde vor der Verwendung im HV destilliert (Sdp. 127°/0.001 Torr), dann aus der zehnfachen Menge Alkohol umkristallisiert und nochmals im HV destilliert, um ein völlig alkoholfreies Produkt zu erhalten.

In einem 1 Ltr.-Dreihalskolben mit Intensiv-Rückflusskühler und Rührer legt man 600 ml Äther und 10 g feinverteiltes Lithium (s.u.) vor. Man trägt unter Rühren etwa 10 g feingepulvertes Hg-diphenyl ein und wartet den Beginn der Reaktion ab, kenntlich am Auftreten einer tiefschwarzen Färbung und Rückflusskochen des Äthers. Die Anspringszeit beträgt ein bis zwei Minuten. Bei unreinem Hg-diphenyl kann bis zu einer halben Stunde Rückflusskochen erforderlich sein. Unter guter Aussenkühlung mit Eis trägt man jetzt innerhalb 10 Minuten den Rest des Hg-diphenyls (insgesamt 140 g = 394 mMol) portionsweise unter ständigem Rühren ein. Nach der letzten Zugabe rührt man noch eine halbe Stunde im Eisbad weiter und bringt dann noch 5 Minuten zum mässigen Rückflusssieden. Nach dem vorsichtigen Abfüllen in eine 600 ml Bürette (die Hauptmenge des schwarzen Schlammes soll dabei im Kolben zurückbleiben) erhält man das Lithium-phenyl nach dem Absitzen des Niederschlages in Form einer klaren, hellgelben Lösung. Aufbewahren im Eisschrank. Die Lösung enthält kleine Mengen Diphenyl (in 100 ml etwa 150 bis 250 mg).

Herstellung des feinverteilten Lithiummetalls.

10 g kompaktes Lithium werden in einem 200 ml Weithals-erlenmeyerkolben mit 50 ml Paraffinöl im Sandbad auf 210°C (Innentemp.) erhitzt. Mit einem Ultra-Turrax-Rührer (Fa. Janke und Kunkel) wird dann das Metall bei niedriger Drehzahl unter Stickstoffdusche zerstäubt. Bei Beginn des Rührens entfernt man das Sandbad und rührt solange bis die Temp. im Kolben auf 180°C gefallen ist. Dann lässt man unter Stickstoff vollends abkühlen.

Nun setzt man auf den Kolben einen dreifach durchbohrten Gummistöpsel der ein Gaseinleitungsrohr für Stickstoff, einen Tropftrichter und einen bis zum Boden des Gefässes gehenden Heber trägt. Die Trennung der mattglänzenden, obenauf schwimmenden feinen Metallsuspension vom Paraffinöl erfolgt durch Herausdrücken des Öls mittels eingeblasenen Stickstoffs. Man spült die Suspension nun

mehrere Male auf die gleiche Weise mit Äther und gibt dann das Metall, in Äther aufgeschlämmt, in den Reaktionskolben.

Aufarbeitung des Kolbenrückstandes auf Quecksilber:

Nach dem Abdekantieren der Lithiumphenyllösung übergiesst man den im Kolben zurückgebliebenen schwarzen Schlamm (an der Luft selbstentzündlich!) mit 100 ml Petroläther und gibt dann unter Rühren tropfenweise Methanol zu, bis die Wasserstoffentwicklung abgeschlossen ist. Anschliessend versetzt man mit einer reichlichen Menge verdünnter Salzsäure und trennt das Quecksilber im Scheidetrichter ab. Nach weiterer Reinigung durch Schütteln mit Säure und Trocknen erhält man 72-73 g (92% d.Th.).

C) Die Bestimmung des Lithium-phenyl-Gehaltes

Neben der Titration mit 0,1n Salzsäure (Methode 1) wurde noch das beim Umsatz reaktionsfreudiger Halogenverbindungen mit Li-piperidid (aus Li-phenyl und Piperidin bereitet) abgespaltene Halogen titriert (Methode 2). Wenn nicht anders angegeben, wurden in dieser Arbeit immer die nach Methode 1 ermittelten Li-phenyl-Gehalte zugrunde gelegt.



Es wurden folgende Verbindungen auf ihre Eignung für Methode 2 geprüft (Lit. 29):

9-Bromanthracen
9-Bromphenanthren
m-Bromanisol
m-Brom-Chlorbenzol
1,2-Dibromäthan

Mit Ausnahme von 9-Bromphenanthren, das 2% kleinere Werte als alle anderen Verbindungen ergab, wurde in jedem Fall und mit verschiedenen Lithium-phenyl-Lösungen (bromidfrei) nach Methode 2 nur $90 \pm 1\%$ des Lithium-phenyl-Gehaltes gefunden, der bei der acidimetrischen Bestimmung mit Salzsäure resultierte.

Das gleiche Ergebnis wurde auch bei einer bromidhaltigen Lithium-phenyl-Lösung erhalten.

Ausführung der Analysenmethode 2:

In einem 100 ml Kinetikkölbchen werden 20 ml trockener Äther, 9 mMol Piperidin in 7 ml Äther und 3.00 ml einer etwa 1molaren Lithium-phenyl-Lösung vorgelegt. In diese Lösung werden etwa 6 mMol der entsprechenden Halogenverbindung eingebracht und nach 15-30 Minuten hydrolysiert; das abgespaltene

Brom-ion wird dann mit 0.1n Silbernitrat-Lösung potentiometrisch titriert. Im Falle des 1,2-Dibromäthans unterbleibt der Piperidinzusatz; es kann bereits nach 5 Minuten hydrolysiert werden. Li-äthylat spaltet unter diesen Bedingungen aus der Verbindung kein Brom ab.

Beständigkeit von bromidfreiem Li-phenyl in siedendem Äther (vgl. Lit. 24).

Der Gehalt einer 0.5molaren Li-phenyllösung wurde acidimetrisch und nach der "Halogenmethode" bestimmt. Anschliessend wurde 6 Std. am Rückflusskühler gekocht. Nach 3 Std. war noch keine merkliche Ätherspaltung eingetreten, da sich das Verhältnis des acidimetrisch und nach der "Halogenmethode" ermittelten Lithium-phenyl-Gehalts nicht verändert hatte. Nach 6 Std. war eine Abnahme des Li-phenyl-Gehaltes nach der "Halogenmethode" um 3% zu beobachten. Bromidfreies Li-phenyl ist also gegen siedenden Äther recht beständig.

Lithium-piperidid in Äther.

Ausser aus Lithium-phenyl und Piperidin lässt sich Lithium-piperidid auch aus Lithiummetall und Piperidin bei Gegenwart von Naphthalin in Äther herstellen (Lit. 25).

34 g (400 mMol) Piperidin wurden in 350 ml absoluten Äther gelöst, 26 g (200 mMol) zweimal aus Methanol umkristallisiertes Naphthalin und 2.8 g (400 mMol) Lithium zugegeben. Die Reaktion kam rasch in Gang und verlief lebhaft bis fast zum Ende. Durch Erwärmung wurde die Lösung des Metalls vervollständigt. Die erhaltene Lösung war braun und trüb und setzte sich nach dem Umfüllen in eine Lithiumphenyl-Bürette erst im Verlauf einiger Tage ab. An der Luft verfärbte sie sich momentan. Zur Gehaltsbestimmung der Lösung wurde Lithium gravimetrisch als Sulfat, die Summe von Lithium und Piperidin durch Titration mit 0.1n Salzsäure bestimmt. Aus der Basenkonstante des Piperidins von etwa $K_B = 10^{-3}$ errechnet sich der p_H einer verdünnten Piperidinhydrochlorid-Lösung zu 5.5-6.

Als Indikator kommen also sowohl Methylrot wie Kontrastindikator in Frage; mit beiden wurden gute Ergebnisse erzielt.

Testanalyse:

Das verwendete Piperidin wurde mit Lithiumhydrid gekocht und anschliessend destilliert. Die zur Analyse bestimmte Menge wurde in Glaskügelchen eingeschmolzen abgewogen, die dann unter Wasser zerdrückt wurden. Ansatz: 280.0 mg Piperidin, gefunden 278.0 mg. Umschlag des Kontrastindikators nach kräftig rosa. Fehler: - 0.7%.

Ein gleiches Ergebnis wurde mit Methylrot erhalten.

Lithiumbestimmung:

Lithium wird als Sulfat bestimmt. Die Methode wurde mit Lithiumcarbonat ausprobiert, dessen Gehalt vorher durch Titration mit 0.1n Salzsäure nachgeprüft worden war.

Gang der Analyse:

Man lässt 5 ml der ätherischen Lithium-piperidid-Lösung in 100 ml dest. Wasser in ein 400 ml Becherglas einlaufen und dampft dann die Lösung unterhalb des Siedepunktes auf 15 ml ein. Vom ausgeschiedenen Dihydronaphthalin filtriert man über ein Schwarzbandfilter ab, wäscht gut aus, zum Schluss mit 20 ml 10proz. Schwefelsäure, dampft wieder ein, überführt in eine Platinschale und raucht die Schwefelsäure ab. Durch abwechselnden Zusatz von Ammoniumpersulfat und Salpeter-Schwefelsäure wird die organische Substanz völlig zerstört. Am Schluss glüht man unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat schwach, bis die Schwefelsäure entfernt ist und bringt den Tiegel noch heiss in einen Exikkator über Phosphorpentoxyd. Sofort nach dem Abkühlen wird gewogen.

Gefunden in 5 ml Lösung: 315.0 mg Lithiumsulfat, entsprechend 39.7 mg Lithium. Bei der Titration von 2 ml wurden 45.5 ml 0.1n Salzsäure verbraucht.

Verhältnis Li : HPip = 1.03 : 1. Konzentration der Lösung somit 1.15molar.

Lithium-N-methylanilid in Äther (Lit. 25).

Die Darstellung schliesst sich eng an diejenige von Lithium-piperidid an. Anstelle des Naphthalins findet dabei Styrol Verwendung. Näheres bei den einzelnen Versuchen.

D) Kinetische Messungen

Die Ausführung der Messungen erfolgte nach der von J. SAUER (Diss. München 1957) ausgearbeiteten Methode.

Das im Zuge der Reaktion abgespaltene Bromid wurde potentiometrisch bestimmt ⁺⁾ Im folgenden wird eine Messung mit o-Brom-toluol als Beispiel für die Arbeitsweise beschrieben:

Als Kinetikgefäss diente ein 100-150 ml fassendes Rundkölbchen mit angeschmolzenem seitlichen Stutzen, durch den es evakuiert und nach dreimaligem Ausflämmen mit reinstem Stickstoff gefüllt werden konnte. In das so vorbereitete Gefäss wurde zuerst unter strömendem Stickstoff 20.00 ml absoluter Äther, dann 29.9 ml (29.71 mMol) Lithium-phenyllösung und schliesslich noch 20.0 ml (2·29.71 mMol) ätherische Piperidinlösung gegeben.

⁺⁾ (s.a. F.L. HAHN Z.f.anal.Chem. 87; 263 (1932)).

Anschliessend wurde der Kolbenhals mit einer Gummikappe verschlossen und das Gefäss 30 Min. unter Stickstoffdruck bei 20.0° C thermostatisiert. Nun wurden 5 ml (12.68 mMol) einer thermostatisierten ätherischen o-Bromtoluollösung zugegeben, wobei Zulauf der Hälfte der Lösung als Nullzeit gewertet wurde.

Die Entnahme der Proben erfolgte mittels medizinischer Spritzen, die ebenso wie alle anderen Geräte sorgfältig getrocknet waren. Die Proben wurden in jeweils 150 ml 5proz. Bariumnitratlösung eingespritzt, der ausserdem etwa 15 ml 2n Salpetersäure zugesetzt waren. Die Zeit wurde abgelesen, nachdem die Hälfte eingespritzt war. Nach Abdunsten des Äthers wurde das Halogen mit 0.1n Silbernitratlösung potentiometrisch titriert.

Das durch die Lithium-phenyl-Lösung eingeschleppte Bromid-ion wurde abgezogen. Die Auswertung erfolgte nach folgender Gleichung

$$k \cdot t = \frac{m}{B - A} \ln \frac{A(B - x)}{B(A - x)}$$

A = mMol eingesetztes o-Brom-toluol (12.68)

B = mMol eingesetztes Lithium-phenyl (29.71)

m = Gesamtvolumen in ml (74.92)

Zur Ermittlung des k-Wertes wurde k·t gegen t aufgetragen und k dann auf bekannte Weise graphisch ermittelt. Jeder k-Bestimmung wurden 10 Messpunkte zugrunde gelegt. Das o-Bromtoluol-Beispiel sei zahlenmässig aufgeführt:

Zeit (Min.)	mMol Br ⁻	10 ⁵ · k ₂ (Mol ⁻¹ sec ⁻¹ Ltr.)
10.45	1.37	47.8
20.11	2.29	43.5
35.08	2.59	28.7
55.31	4.12	32.5
80.50	4.88	28.0
105.4	6.25	31.0
135.2	6.86	28.2
165.1	7.63	27.8
200.2	7.93	24.6
240.2	9.30	28.8

Es wurden jeweils mindestens drei Kinetiken ausgeführt, die erste diente der Festlegung der Reaktionszeit, die beiden anderen der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten. Die Reproduzierbarkeit dieser Konstanten lag in den meisten Fällen bei ± 3%. Bei den sehr schnellen Kinetiken von Bromphenanthren und Bromanthracen war es nötig, stärker zu verdünnen (vgl. Tab. 2) und die Spritzen in viel kleineren Intervallen (1 Min.) zu ziehen. Bildung eines Niederschlags (LiBr-Piperidin-Komplex) setzte den Kinetiken häufig nach etwa 80% Umsatz ein Ende.

E) Komplexbildung des Lithium-piperidids mit Lithiumbromid

Es wurden die Zeit-Umsatz-Kurven der Reaktion von Li-piperidid mit Brombenzol in Äther bei 20.0°C aufgenommen, wobei den Ansätzen steigende Mengen LiBr zugefügt wurden.

Ansatz 1: Li-piperidid ohne LiBr

11.51 mMol Brombenzol
25.24 mMol Piperidin
12.62 mMol Li-phenyl bromidfrei

Gesamtvolumen: 76.5 ml

Gehalt an LiBr zu Beginn der Reaktion: Null

<u>Ansatz 1</u>		<u>Ansatz 2</u>	
Zeit (Min.)	Umsatz Brombenzol (mMol)	Zeit (Min.)	Umsatz Brombenzol (mMol)
4.4	2.23	10.61	1.43
10.1	3.76	32.5	3.42
14.7	4.68	56.5	4.82
24.6	5.69	97.6	5.84
35.3	6.51	156.6	6.79
45.7	7.00	232.6	7.20
65.6	7.57	293.4	7.61
99.2	8.04	351.8	7.92
199.6	8.24	484	7.83
		602	7.73

Ansatz 2: Li-piperidid mit 1.15 Äquiv. LiBr.

11.51 mMol Brombenzol
25.00 mMol Piperidin
12.50 mMol Li-Phenyl bromidhaltig

Gesamtvolumen: 75.3 ml

Gehalt an LiBr zu Beginn der Reaktion: 13.3 mMol

Ansatz 3: Li-piperidid mit 2.9 Äquival. LiBr

11.51 mMol Brombenzol
25.00 mMol Piperidin
12.50 mMol Li-phenyl bromidhaltig

Gesamtvolumen: 85.64 ml

Gehalt an LiBr zu Beginn der Reaktion: 36.0 mMol

Zeit (Min.)	Umsatz Brom- benzol (mMol)
9.88	0.27
31.2	1.10
52.9	2.26
84.0	2.91
168.8	4.70
234.1	5.33
303.2	6.41
371	7.20
453	7.15

Zur Auswertung wurden im Umsatz-Zeit-Diagramm die von den Messpunkten bestimmten "bestmöglichen" Kurven eingezeichnet. Legt man an diese Kurven bei definierten Reaktionszeiten die Tangenten an, dann gilt mit α_1 als Tangentensteigung:

$$\frac{d(\text{mMol Umsatz})}{dt} = \tan \alpha_1$$

Weiterhin gilt $\tan \alpha_1 = RG_1 \cdot V$, d.h. die Steigung der Kurve ist bei dieser Auftragung gleich der Reaktionsgeschwindigkeit multipliziert mit dem Volumen V in ml. Auf diese Weise kann man durch Anlegen einer genügend grossen Zahl von Tangenten aus der Umsatz-Zeit-Kurve die RG-%Umsatz-Kurve konstruieren (vgl. Abb. 11 u. 12). Durch Extrapolation der RG-%Umsatz-Kurve von Ansatz 1 auf die Zeit 0 kann die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion und daraus wieder die Geschwindigkeitskonstante k_2 (vgl. S. 18) berechnet werden.

Die Dissoziationskonstante K wird am besten aus den Werten von Ansatz 2 berechnet. In Formel (4) bedeutet der Index stöch die stöchiometrisch vorhandenen Mengen der Reaktionsteilnehmer während $\text{LiPip}_{\text{akt}}$ die nach Formel (5) berechnete Konzentration an nicht komplexgebundenen LiPip bedeutet.

Bei Kenntnis von K kann die Konzentration an $\text{LiPip}_{\text{akt}}$ bei den Ansätzen 1 bis 3 für jeden Zeitpunkt der Reaktion nach Formel (4) berechnet werden. Damit wird die RG-%Umsatz-Kurve berechenbar und kann mit den gemessenen Werten verglichen werden.

Berechnung von LiPip_{akt} nach Formel (4)

$$[\text{LiBr}_{\text{stöch}}] = a; [\text{LiPip}_{\text{stöch}}] = b; -\frac{1}{2} (K + [\text{LiBr}_{\text{stöch}}] - [\text{LiPip}_{\text{stöch}}]) = c;$$

$$\frac{1}{2} \sqrt{(K + [\text{LiBr}_{\text{stöch}}] - [\text{LiPip}_{\text{stöch}}])^2 + 4 K [\text{LiPip}_{\text{stöch}}]} = d; c + d = [\text{LiPip}_{\text{akt}}]$$

Ansatz 1

t (Min.)	a	b	c	d	c + d	$\frac{\text{LiPip}_{\text{akt}}}{(\text{mMol})}$
1.0	0.0098	0.155	0.061	0.085	0.146	11.2
3.7	0.0281	0.137	0.0433	0.0691	0.1124	8.6
7.3	0.0425	0.122	0.0286	0.0594	0.088	6.7
10.5	0.0523	0.113	0.0193	0.0536	0.0729	5.6
14.7	0.0621	0.103	0.00935	0.0486	0.0580	4.4
20.0	0.0705	0.0945	0.00090	0.0458	0.0467	3.57
25.8	0.072	0.088	-0.0031	0.0442	0.0411	3.14
34.8	0.085	0.0793	-0.01390	0.0444	0.0305	2.33
46.2	0.092	0.073	-0.0206	0.0452	0.0246	1.88
65.0	0.0986	0.0665	-0.0510	0.0746	0.0236	1.80

Ansatz 2

t (Min.)	a	b	c	d	c + d	$\frac{\text{LiPip}_{\text{akt}}}{(\text{mMol})}$
0	0.177	0.166	-0.0165	0.0620	0.0455	3.43
24	0.183	0.159	-0.0231	0.0636	0.0405	3.05
34	0.190	0.153	-0.0296	0.0655	0.0359	2.70
45	0.203	0.1395	-0.0428	0.0702	0.0274	2.06
59	0.216	0.126	-0.0561	0.0770	0.0209	1.57
76	0.230	0.113	-0.0696	0.0857	0.0161	1.21
105	0.243	0.0995	-0.0828	0.0952	0.0124	0.934
145	0.256	0.0863	-0.0959	0.1053	0.0094	0.710
219	0.270	0.0730	-0.1096	0.1170	0.0074	0.557

Ansatz 3

t (Min.)	a	b	c	d	c + d	$\frac{\text{LiPip}_{\text{akt}}}{(\text{mMol})}$
0	0.420	0.146	-0.1481	0.1590	0.0109	0.933
40	0.432	0.134	-0.1601	0.1690	0.0089	0.762
104	0.444	0.123	-0.1716	0.1795	0.0079	0.676
160	0.455	0.111	-0.1831	0.1900	0.0069	0.590
250	0.467	0.0993	-0.1949	0.2002	0.0053	0.455
360	0.479	0.0876	-0.2068	0.2110	0.0032	0.274
420	0.490	0.0760	-0.2181	0.2200	0.0019	0.163

An einem Beispiel sei hier auch die Berechnung der theoretischen RG-%Umsatz-Kurve aus den ermittelten Werten für $\text{LiPip}_{\text{akt}}$ und k_2 ausgeführt (Ansatz 1).

$$\text{RG} = \frac{k_2}{V^2} (\text{mMol LiPip}_{\text{akt}}) (\text{mMol Brombenzol})$$

wobei $k_2/V^2 = 0.997 \cdot 10^{-6}$

% Umsatz an Brombenzol	$\text{LiPip}_{\text{akt}}$ (mMol)	noch vorhandenes Brombenzol (mMol)	$\text{RG} \cdot 10^5$ (Mol · Ltr ⁻¹)
0	12.62	11.51	14.5
6.5	11.2	10.86	12.1
18.7	8.6	9.36	8.02
28.2	6.7	8.26	5.50
34.8	5.6	7.5	4.18
41.2	4.4	6.76	2.96
46.8	3.57	6.11	2.17
51.2	3.14	5.61	1.75
57.0	2.33	4.96	1.15
61.1	1.88	4.46	0.834
65.5	1.80	3.96	0.710

F) Komplexbildung des Lithium-piperidids mit Lithiumjodid

Die Ermittlung der wahren RG-Konstante k_2 und der Dissoziationskonstanten K erfolgte wie oben für Lithiumbromid beschrieben. In den folgenden Tabellen bedeutet sinngemäss

$$a = [\text{LiJ}_{\text{stöch}}]$$

Ansatz 1: Li-piperidid ohne LiJ

11.43 mMol Jodbenzol

25.78 mMol Piperidin

11.58 mMol Li-phenyl bromidfrei (Bestimmung nach Methode 2, S. 63)

Gesamtvolumen: 79.3 ml

Gehalt an LiJ zu Beginn der Reaktion: Null

Ansatz 2: Li-piperidid mit 1.34 Äquiv. LiJ

11.43 mMol Jodbenzol

25.33 mMol Piperidin

11.40 mMol Li-phenyl bromidfrei (Bestimmung nach Methode 2, S. 63)

Gesamtvolumen: 77.3 ml

Gehalt an LiJ zu Beginn der Reaktion: 15.35 mMol

<u>Ansatz 1</u>		<u>Ansatz 2</u>	
Zeit (min)	Umsatz Jod- benzol (mMol)	Zeit (min)	Umsatz Jod- benzol (mMol)
5.00	1.70	10.00	0.65
10.00	1.95	30.00	1.40
15.00	2.50	50.00	2.00
20.00	2.97	80.00	2.75
25.00	3.38	110.0	3.40
40.00	4.34	140.0	3.90
55.00	5.05	180.0	4.45
70.00	5.57	250.0	5.24
100.0	6.37	400.0	6.42
130.0	6.87		

Berechnung von LiPip_{akt} nach Formel (4) für Ansatz 1

t (Min.)	a	b	c	d	c + d	LiPip _{akt} (mMol)
4.0	0.0126	0.1350	0.0467	0.0780	0.1247	9.90
10	0.0252	0.1242	0.0350	0.0695	0.1045	8.25
20	0.0378	0.1125	0.0229	0.0614	0.0843	6.65
34	0.0505	0.1008	0.0107	0.0550	0.0657	5.19
54	0.0630	0.0896	-0.0012	0.0523	0.0511	4.04
85	0.0756	0.0783	-0.0132	0.0494	0.0362	2.86
143	0.0881	0.0670	-0.0300	0.0534	0.0234	1.85

Berechnung von $\text{LiPip}_{\text{akt}}$ nach Formel (4) für Ansatz 2

t (Min.)	a	b	c	d	c + d	$\text{LiPip}_{\text{akt}}$ (mMol)
0	0.1985	0.1472	-0.0402	0.0766	0.0364	2.80
29	0.2112	0.1359	-0.0520	0.0815	0.0295	2.27
50	0.2242	0.1242	-0.0645	0.0880	0.0235	1.81
91	0.2372	0.1125	-0.0766	0.0955	0.0189	1.45
147	0.2502	0.1010	-0.0892	0.1040	0.0148	1.14
226	0.2630	0.0894	-0.1013	0.1130	0.0117	0.86
336	0.2760	0.0777	-0.1136	0.1230	0.0049	0.73
520	0.2890	0.0660	-0.1260	0.0159	0.0019	0.58

G) Konkurrenzversuche der Halogenbenzole mit Li-piperidid und Li-phenyl
(vgl. S. 28)

Allgemeines: Die Durchführung der Versuche erfolgte unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss im 1 Ltr.-Dreihalskolben mit Rührer und Intensivkühler. Als letzte Komponente wurde stets die abgewogene Menge Halogenbenzol, in Äther gelöst, unter kräftigem Rühren in die siedende Lösung der übrigen Komponenten eingebracht. Nach 3 Std. Kochzeit und Stehen über Nacht wurde mit 250 ml Wasser unter äusserer Eiskühlung hydrolysiert. Die Ätherphase wurde auf Diphenyl und N-Phenylpiperidin aufgearbeitet, wie bei den Testanalysen beschrieben. Von dem gefundenen Diphenylwert wurde der aus der Li-phenyllösung stammende Diphenyl-Blindwert abgezogen. Die auf diese Weise korrigierte Ausbeute an Diphenyl ist jeweils angegeben.

Testbestimmung von N-Phenylpiperidin und Diphenyl.

Die beiden Substanzen lagen in etwa 200 ml Äther gelöst vor. Die Ätherlösung wurde mit KOH getrocknet. Anschliessend der Äther über eine 35 cm lange, mit Drahtwendeln gefüllte Kolonne abdestilliert. Rücklaufverhältnis 1 : 10. Nach Beendigung der Operation wurde die Kolonne mit wenig Äther nachgespült und das jetzt 25 ml betragende Konzentrat im Vakuum bei 25°C ohne Kolonne vom Äther befreit. Die Substanz wurde nun aus einem kleinen Schwertkolben im Wasserstrahlvakuum quantitativ übergetrieben.

Nun wurde das Destillat in 10 ml Cyclohexan gelöst und mit insgesamt 15 ml verd. Salzsäure (1 : 2) in drei Portionen ausgeschüttelt. Der salzsaure Auszug wurde nochmals mit 4 ml Cyclohexan nachgeschüttelt. Die vereinigten Cyclohexanauszüge wurden im Messkölbchen auf 25 ml gebracht und mit etwas KOH getrocknet; anschliessend wurde das Diphenyl IR-spektroskopisch bestimmt.

Der salzsaure Auszug wurde unter Eiskühlung mit festem KOH alkalisch gemacht

und das abgeschiedene N-Phenylpiperidin in Cyclohexan aufgenommen. Die vereinigten Cyclohexanauszüge wurden im Messkölbchen auf 25 ml gebracht, mit KOH getrocknet und diese Lösung ebenfalls IR-spektroskopisch vermessen.

IR-Analyse: Für Diphenyl fanden sich geeignete Messbanden bei 700 und 738 cm^{-1} .

N-Phenylpiperidin wurde mittels der Banden bei 1600, 1500, 1385 und 1235 cm^{-1} bestimmt.

Die quantitative Auswertung der Spektren gründete sich auf Eichkurven, mit Lösungen bekannter Konzentration ermittelt. Die Konzentrationen der Vergleichslösungen grenzten dabei die Konzentration der zu untersuchenden Lösung von beiden Seiten her ein. Die Durchlässigkeit von Null bis zur Basistangente der die Bande begrenzenden Minima wurde jeweils durch die Durchlässigkeit bis zur Bandenspitze dividiert. Die als Logarithmen definierten Extinktionen gaben in allen Fällen lineare Eichkurven. Die Schichtdicke der Fix-Küvette des Perkin-Elmer-Spektrophotometers betrug 0.2 mm, im Vergleichsstrahl wurde mit Cyclohexan in gleicher Schichtdicke kompensiert.

Darstellung des N-Phenylpiperidins: Lit. 13.

<u>Probe 1</u>	Ansatz:	752 mg N-Phenylpiperidin (4.66 mMol)
		962 mg Diphenyl (6.25 mMol)
	Gefunden:	700 mg N-Phenylpiperidin (4.35 mMol = 93.3%)
		885 mg Diphenyl (5.75 mMol = 92.0%)

Verhältnis Diphenyl : N-Phenylpiperidin:

Ansatz: 1.34

Gefunden: 1.32

<u>Probe 2</u>	Ansatz:	903 mg N-Phenylpiperidin (5.60 mMol)
		612 mg Diphenyl (3.97 mMol)
	Gefunden:	856 mg N-Phenylpiperidin (5.32 mMol = 95.0%)
		570 mg Diphenyl (3.70 mMol = 93.0%)

Verhältnis Diphenyl:N-Phenylpiperidin:

Ansatz: 0.71

Gefunden: 0.695

Wenngleich sich gewisse Verluste bei der Aufarbeitung nicht vermeiden lassen, beweist das fast genau wiedergefundene Verhältnis die Brauchbarkeit der Methode. Beide Komponenten werden von den Verlusten fast gleichmässig betroffen.

Konkurrenzversuche der Tabelle 6:

Versuch 1

Ansatz: 228.0 mMol (209.5 ml) Li-phenyllösung bromidfrei
150.0 mMol (15.0 ml) Piperidin
20.0 mMol (1.92 g) Fluorbenzol
150 ml Äther

Ausbeute: Diphenyl 1.475 g (9.55 mMol)
N-Phenylpiperidin 0.782 g (4.85 mMol)

Versuch 2

Ansatz: 225.0 mMol (226.5 ml) Li-phenyllösung bromidfrei
150.0 mMol (15.0 ml) Piperidin
20.0 mMol (1.92 g) Fluorbenzol
150 ml Äther

Ausbeute: Diphenyl 1.418 g (9.18 mMol)
N-Phenylpiperidin 0.807 g (5.00 mMol)

Versuch 3

Ansatz: 169.5 mMol (148.8 ml) Li-phenyllösung bromidfrei
70.0 mMol (7.0 ml) Piperidin
10.0 mMol (960.0 mg) Fluorbenzol
150 ml Äther

Ausbeute: Diphenyl 1.030 g (6.70 mMol)
N-Phenylpiperidin 0.228 g (1.43 mMol).

Versuch 4

Ansatz: 152.4 mMol (142.1 ml) Li-phenyllösung bromidfrei
95.5 mMol (9.55 ml) Piperidin
10.0 mMol (960.0 mg) Fluorbenzol
150 ml Äther

Ausbeute: Diphenyl 0.754 g (4.90 mMol)
N-Phenylpiperidin 0.331 g (2.06 mMol)

Versuch 5

Ansatz: 200.0 mMol (183.0 ml) Li-phenyllösung bromidfrei
100.0 mMol (10.0 ml) Piperidin
20.0 mMol (2.25 g) Chlorbenzol
150 ml Äther

Ausbeute: Diphenyl 2.198 g (14.3 mMol)
N-Phenylpiperidin 0.614 g (3.80 mMol)

Versuch 6

Ansatz: 210.0 mMol (211.3 ml) Li-phenyllösung bromidfrei
120.0 mMol (12.0 ml) Piperidin
20.0 mMol (2.25 g) Chlorbenzol
150 ml Äther

Ausbeute: Diphenyl 1.797 g (11.65 mMol)
N-Phenylpiperidin 0.673 g (4.18 mMol)

Versuch 7

Ansatz: 200.0 mMol (180.0 ml) Li-phenyllösung bromidhaltig
100.0 mMol (10.0 ml) Piperidin
20.0 mMol (1.92 g) Fluorbenzol
150 ml Äther

Ausbeute: Diphenyl 1.450 g (9.40 mMol)
N-Phenylpiperidin 0.572 g (3.56 mMol)

Versuch 8

Ansatz: 200.0 mMol (167.0 ml) Li-phenyllösung bromidhaltig
150.0 mMol (15.0 ml) Piperidin
20.0 mMol (1.92 g) Fluorbenzol
150 ml Äther

Ausbeute: Diphenyl 0.710 g (4.60 mMol)
N-Phenylpiperidin 1.08 g (6.70 mMol)

Versuch 9

Ansatz: 200.0 mMol (180.0 ml) Li-phenyllösung bromidhaltig
100.0 mMol (10.0 ml) Piperidin
20.0 mMol (2.25 g) Chlorbenzol
150 ml Äther

Ausbeute: Diphenyl 1.550 g (10.0 mMol)
N-Phenylpiperidin 0.600 g (3.72 mMol)

Versuch 10

Ansatz: 200.0 mMol (167.0 ml) Li-phenyllösung bromidhaltig
150.0 mMol (15.0 ml) Piperidin
20.0 mMol (2.25 g) Chlorbenzol
150 ml Äther

Ausbeute: Diphenyl 0.574 g (3.72 mMol)
N-Phenylpiperidin 1.08 g (6.70 mMol)

H) Konkurrenzversuche des 1-Fluornaphthalins mit Li-piperidid und Li-phenyl
(s. S. 31)

Die Versuche wurden im 1 Ltr.-Dreihalskolben mit Rührer und Intensivkühler unter peinlichem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss vorgenommen. Die Halogenverbindung wurde zuletzt in die siedende Lösung der übrigen Komponenten eingebracht. Nach 10 Std. Kochzeit und Stehen über Nacht wurde die braune Reaktionslösung unter äusserer Eiskühlung mit Wasser hydrolysiert, die überstehende Ätherlösung abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit KOH getrocknet. Anschliessend wurde das Lösungsmittel über eine wirksame Kolonne entfernt und das Piperidin im Wasserstrahlvakuum bei 90°C Badtemperatur abdestilliert. Der Rückstand wurde schliesslich in einem kleinen Schwertkolben destilliert (Sdp. 120-220°/10 Torr).

Säuretrennung: Ein definierter Anteil (2.5 g) des Reaktionsgemisches wurde in 15 ml spektralreinen Cyclohexan gelöst, mit 5 ml verd. Salzsäure (1:1) ausgeschüttelt, mit einem ml nachgewaschen, wieder mit 5 ml ausgeschüttelt und dann nochmals mit 3 ml ausgeschüttelt. Der salzsaure Auszug wurde am Schluss mit 2 ml Cyclohexan durchgeschüttelt. Die vereinigten Cyclohexanfraktionen wurden in einem Messkölbchen auf 25 ml gebracht und mit einem Plätzchen KOH getrocknet. Diese Cyclohexanlösung wurde zur Bestimmung der Phenyl-naphthaline verwendet. Der salzsaure Auszug wurde alkalisch gemacht und das abgeschiedene Gemisch der Naphthylpiperidine in 25 ml Cyclohexan aufgenommen und wie üblich mit etwas KOH getrocknet.

Bestimmung der Komponenten:

Für die IR-Analyse des 1-Phenyl-naphthalins wurde eine Bande bei 801 cm^{-1} herangezogen, für 2-Phenyl-naphthalin eine Bande bei 818 cm^{-1} .

Die Piperidinonaphthaline konnten nicht mit ihren gewohnten Banden bei 773 und 744 cm^{-1} bestimmt werden, weil diese stark durch eine Verunreinigung gestört waren. Der Gehalt an 2-Piperidinonaphthalin wurde durch Banden bei 1217, 1137 und 836 cm^{-1} ermittelt. Alle drei Messbanden ergaben übereinstimmende Werte. Der Gehalt an 1-Piperidinonaphthalin liess sich nicht genau bestimmen, er wurde aus dem Gehalt an 2-Piperidinonaphthalin auf der Grundlage des früher bestimmten Verhältnisses 1 - : 2-Piperidinonaphthalin = 30 : 70 berechnet (vgl. S. 50).

Konkurrenzversuche der Tabelle 2

Versuch 1

Ansatz:	225.0 mMol (201.0 ml)	Li-phenyllösung bromidfrei
	150.0 mMol (15.0 ml)	Piperidin
	20.0 mMol (2.92 g)	1-Fluornaphthalin
	150 ml	Äther
Ausbeute:	1-Phenyl-naphthalin	0.823 g (4.03 mMol)
	2-Phenyl-naphthalin	1.44 g (7.05 mMol)
	1-Piperidino-naphthalin	theoret. berechnet
	2-Piperidino-naphthalin	0.720 g (3.42 mMol)

Versuch 2

Ansatz:	240.0 mMol (214.5 ml)	Li-phenyllösung bromidfrei
	180.0 mMol (18.0 ml)	Piperidin
	20.0 mMol (2.92 g)	1-Fluornaphthalin
	150 ml	Äther
Ausbeute:	1-Phenyl-naphthalin	0.705 g (3.45 mMol)
	2-Phenyl-naphthalin	1.195 g (5.85 mMol)
	1-Piperidino-naphthalin	theoret. berechnet
	2-Piperidino-naphthalin	0.895 g (4.25 mMol)

Versuch 3

Ansatz:	195.5 mMol (140.8 ml)	Li-phenyllösung bromidfrei
	70.0 mMol (7.0 ml)	Piperidin
	10.0 mMol (1.46 g)	1-Fluornaphthalin
	140 ml	Äther
Ausbeute:	1-Phenyl-naphthalin	0.660 g (3.24 mMol)
	2-Phenyl-naphthalin	1.12 g (5.49 mMol)
	1-Piperidino-naphthalin	theoret. berechnet
	2-Piperidino-naphthalin	0.226 g (1.07 mMol)

Versuch 4

Ansatz	152.3 mMol (134.7 ml)	Li-phenyllösung bromidfrei
	95.5 mMol (9.55 ml)	Piperidin
	10.0 mMol (1.46 g)	1-Fluornaphthalin
	135 ml	Äther
Ausbeute:	1-Phenyl-naphthalin	0.550 g (2.70 mMol)
	2-Phenyl-naphthalin	0.900 g (4.41 mMol)
	1-Piperidino-naphthalin	theoret. berechnet
	2-Piperidino-naphthalin	0.338 g (1.60 mMol)

J) Konkurrenzversuche des 9-Chlorphenanthrens mit Li-piperidid und Li-phenyl

Die Ausführung der Versuche erfolgte völlig analog wie beim Benz-in und 1,2-Naphth-in beschrieben. Die Säuretrennung wurde mit verd. Salzsäure 1 : 2 vorgenommen.

9-Phenyl-phenanthren wurde durch Banden bei 767 und 700 cm^{-1} bestimmt. Für 9-Piperidino-phenanthren fanden Banden bei 775 und 730 cm^{-1} Verwendung.

Darstellung der Präparate:

9-Phenyl-phenanthren	(Lit. 15), Schmp. 106° (Lit. 106°)
9-Piperidino-phenanthren	(Lit. 30), Schmp. 116° (Lit. 116°)
9-Chlor-phenanthren	(Lit. 30), Schmp. 53° (Lit. 53°)

Konkurrenzversuche der Tabelle 3.

Versuch 1

Ansatz	200.0 mMol (173.0 ml)	Li-phenyllösung bromidhaltig
	100.0 mMol (10.0 ml)	Piperidin
	10.0 mMol (2.14 g)	9-Chlorphenanthren
	150 ml	Äther

Ausbeuten:	9-Phenyl-phenanthren	1.47 g (5.78 mMol)
	9-Piperidino-phenanthren	0.118 g (0.452 mMol)

Versuch 2

Ansatz:	200.0 mMol (171.0 ml)	Li-phenyllösung bromidhaltig
	50.0 mMol (5.0 ml)	Piperidin
	10.0 mMol (2.14 g)	9-Chlorphenanthren
	150 ml	Äther

Ausbeuten:	9-Phenyl-phenanthren	2.00 g (7.8 mMol)
	9-Piperidino-phenanthren	0.083 g (0.318 mMol)

K) Konkurrenzadditionen verschiedener Basen an Benz-in

1) Umsetzung von Lithium-methylanilid mit Chlorbenzol.

10.7 g (100 mMol) Monomethylanilin wurden in 150 ml Äther mit 700 mg (100 mMol) Lithiumschnitzeln und 5.0 g frisch destilliertem Styrol in Reaktion gebracht. Sobald alles Metall in Lösung gegangen war, wurden 11.2 g (100 mMol) Chlorbenzol, gelöst in 30 ml Äther, zugegeben und 8 Stunden gekocht.

Anschliessend wurde die Ätherschicht mit etwas Wasser ausgeschüttelt und mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) extrahiert. Aus der Ätherphase wurden durch Destillation 15.4 g eines Gemisches aus Äthylbenzol und Chlorbenzol isoliert. Theoretisch wären 16.2 g zu erwarten gewesen. N-Methyl-diphenylamin fand sich nicht. Das eingesetzte Monomethylanilin konnte aus dem sauren Auszug ebenfalls fast quantitativ zurückerhalten werden.

2) Umsetzung von Natrium-methylanilid mit Chlorbenzol.

Die Natrium-methylanilidlösung wurde durch Auflösen von 2.3 g (100 mMol) Natrium in einem Gemisch von 21 g (200 mMol) N-Methylanilin, 5.0 g frisch destillierten Styrols und 150 ml Äther bereitet. Sobald Lösung eingetreten war, wurden 11.2 g (100 mMol) Chlorbenzol zugegeben und 8 Stunden gekocht. Aufarbeitung wie oben. Der wässrige Auszug ergab eine kräftige Halogenreaktion. Der Neutralanteil betrug nur 12 g, ohne Umsetzung wären 16 g zu erwarten gewesen. Es konnten aber 92% des eingesetzten N-Methyl-anilins zurückgewonnen werden.

Im Destillationsrückstand der Neutralfraktion (Sdp. über 150°C) liess sich mit Bichromat in schwefelsaurer Lösung eine rotviolette Farbe hervorrufen, die derjenigen, die N-Methyldiphenylamin mit diesem Reagens gibt, ausserordentlich ähnlich war. Es hatte also im geringen Masse die Umsetzung stattgefunden.

3) Konkurrenzversuch Lithium-piperidid/Lithium-phenolat.

Herstellung der Lithium-phenolatlösung:

Zu 27 g (300 mMol) Phenol in 300 ml Äther wurden 2.5 g (360 mMol) Lithium-schnitzel gegeben. Die lebhafte Reaktion wurde durch mehrstündiges Erwärmen zu Ende geführt. Überschüssiges Lithium wurde entfernt. Beim Erkalten der Lösung kristallisierte das Lithiumphenolat in grosser Menge aus.

Nun wurden 150 ml Lithium-phenyllösung (180 mMol) zugegeben, wobei nur die allerersten Anteile noch entfärbt wurden, anschliessend 17 g (200 mMol) Piperidin und 17 g (150 mMol) Chlorbenzol. Nach etwa achtstündigem Kochen wurde in neutrale, basische und saure Anteile getrennt. Die Reaktionslösung war schwarz und stark verharzt.

Im neutralen Anteil (Sdp. 120°/10 Torr) fand sich neben Harz nur Diphenyl. Im Rohdestillat konnte auf IR-spektroskopischem Weg kein Diphenyläther erkannt werden.

Die Basenfraktion (in 2n Salzsäure lösliche Anteile, Sdp. 118-119°/10 Torr) enthielt nur N-Phenylpiperidin. Ausbeute 10 g (42% d.Th. auf Chlorbenzol).

Im sauren Anteil (in 2n Natronlauge lösliche Anteile) liess sich nur Phenol auffinden. Ausbeute 92% der eingesetzten Menge. Bei der Destillation blieb kein Rückstand.

4) Konkurrenzversuch Lithium-piperidid/Lithium-methylanilid.

Aus 32 g (300 mMol) N-Methylanilin, 2.5 g (350 mMol) Lithiumschneitzeln und 400 ml Äther wurde unter Zusatz von 15 g Styrol eine Lithium-methylanilid-Lösung bereitet.

Nach Zusatz von 11.3 g (100 mMol) Chlorbenzol, 10 ml (100 mMol) Piperidin und 100 ml Lithium-phenyllösung (120 mMol) wurde 8 Stunden unter Rückfluss gekocht und über Nacht stehen gelassen. Es entstand eine hellbraune Lösung ohne Harzabscheidung.

Im Reaktionskolben mit einem kleinen Überschuss verdünnter Salzsäure unter kräftiger Aussenkühlung mit Eis wurde hydrolysiert und mit einem kleinen Überschuss 2n Salzsäure behandelt; nach Schichtentrennung wurde die Ätherlösung noch zweimal mit Salzsäure (1 : 10) ausgezogen. Die salzsaure Lösung wurde nach Durchschütteln mit wenig Äther alkalisch gemacht, die Basen N-Phenylpiperidin und überschüssiges N-Methyl-anilin erneut in Äther aufgenommen. Die ursprüngliche Ätherlösung liefert nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat etwa 16 g Äthylbenzol (und Chlorbenzol?) mit Sdp. 30°/10 Torr und 4.0 g Diphenylmethylamin (22% d.Th. bezogen auf eingesetztes Chlorbenzol), Sdp. 140-150°/10 Torr. Das N-Methyl-diphenylamin zeigte den Brechungsindex $n = 1.6180$ (Beilsteinwert $n = 1.6193$) und stimmte im IR-Spektrum zwischen 670 und 5000 cm^{-1} mit einem Vergleichspräparat überein. Die Farbreaktion mit Bichromat in verdünnter Schwefelsäure fiel bei beiden Substanzen gleich aus.

Der Versuch wurde noch mehrmals mit denselben Ergebnissen wiederholt.

(M3) 4.966 mg Substanz, 0.334 ccm N_2 bei 24° und 719 Torr

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}$ (183.2)	Ber.	N	7.65
	Gef.	N	7.31

5) Konkurrenzversuch Lithium-piperidid/Lithium-thiophenolat.

20 g (180 mMol) Thiophenol, 6 ml (60 mMol) Piperidin, 6 g (53 mMol) Chlorbenzol wurden mit 200 ml (240 mMol) Lithium-phenyllösung und 150 ml Äther 9 Stunden gekocht und über Nacht stehen gelassen. Unter Eiskühlung wurde etwas über die berechnete Menge verdünnter Natronlauge eingetropft, und die Ätherschicht noch zweimal mit Natronlauge nachgeschüttelt. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure (1:10) mehrmals extrahiert.

Die zurückbleibende Ätherlösung lieferte nun durch mehrmalige Destillation neben Diphenyl (durch Ausfrieren isoliert) etwa 30% d.Th. an Diphenylsulfid. Sdp. 148-155°/10 Torr. Als hochsiedender Anteil fand sich noch Diphenyldisulfid, das durch Oxydation von Thiophenol während der Aufarbeitung entstanden war; die Charakterisierung des entstandenen Diphenylsulfids erfolgte durch Oxydation zu Diphenylsulfon. Schmp. 128°. Lit. 128-129°. Der Mischschmelzpunkt mit authent. Diphenylsulfon wurde nicht erniedrigt.

6) Konkurrenzversuch Lithium-piperidid/Dimethylanilin.

50 g (410 mMol) Dimethylanilin, 11.3 g (100 mMol) Chlorbenzol, 10 ml (100 mMol) Piperidin, 85 ml (100 mMol) Lithium-phenyllösung und 300 ml Äther wurden in die Reaktion eingesetzt. Kochzeit 9 Std., anschliessend über Nacht stehen gelassen.

Erhaltene Produkte:

Nach Aufarbeitung wie oben wurden 3.6 g eines schwach basischen Anteils mit Sdp. 150°/10 Torr erhalten. Farbreaktion mit Bichromat positiv. Eine eindeutige Identifizierung der Substanz gelang nicht. Stickstoffgehalt und IR-Spektrum gaben keine sicheren Hinweise. Aus dem stark basischen Anteil wurden 47 g (94% d.Th.) Dimethylanilin, 6 g N-Phenylpiperidin mit Sdp. 120°/10 Torr (37% d.Th.) isoliert.

Ausserdem wurden noch 3 g Chlorbenzol zurückgewonnen.

Für Dimethylaminodiphenyl, das sich im stärker basischen Anteil hätte finden sollen, konnte kein Anhaltspunkt gewonnen werden.

7) Konkurrenzversuch Lithium-piperidid/N-Phenylpiperidin.

Zu einer Lösung von 50 g (310 mMol) N-Phenylpiperidin und 11.3 g (100 mMol) Chlorbenzol in 250 ml Äther wurde im Verlauf von 4 Stunden eine Mischung von 12 ml (120 mMol) Piperidin, 100 ml 1.25normaler Lithiumphenyllösung und 50 ml Äther bei Siedehitze unter Rühren zugetropft. Anschliessend wurde noch 6 Stunden unter Rückfluss gekocht und bis zum nächsten Tag stehen gelassen.

Die basischen Anteile wurden durch Extraktion mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) entfernt. Es konnten 55.5 g N-Phenylpiperidin gewonnen werden. Sdp. 120-122°C/10 Torr. Das sind also 5.5 g über die eingesetzte Menge oder 34% d.Th., bezogen auf eingesetztes Chlorbenzol. Chlorbenzol, mit Lithium-piperidid allein umgesetzt, liefert etwa 36% d.Th., auf Chlorbenzol bezogen.

Andere Reaktionsprodukte wurden nicht gefasst.

8) Konkurrenzversuch Lithium-piperidid/Lithium-tert.-butylat.

Die verwendete Lithium-tert.-butylat-Lösung wurde aus tert.-Butanol und Lithiummetall in Äther hergestellt. Löslichkeit des Lithium-tert.-butylats in Äther bei Zimmertemperatur etwa 0.92 Mol pro Liter.

300 ml (276 mMol) Lithium-tert.-butylat-Lösung 105 ml (130 mMol) Lithium-phenyllösung, 11.5 ml (115 mMol) Piperidin und 11.3 g (100 mMol) Chlorbenzol wurden wie üblich zur Reaktion gebracht. Bei Zugabe der Lithium-phenyllösung fiel ein weisser Niederschlag aus. Während des 8stdg. Rückflusskochens und anschliessenden Stehens über Nacht schieden sich beträchtliche Harzmengen ab. Als einziges Reaktionsprodukt konnten im sauren Auszug 5.0 g (31% d.Th.) N-Phenylpiperidin festgestellt werden. Keine Neutralfraktion.

Prüfung der Beständigkeit von Phenylazid gegen Lithium-piperidid.

Zu einer Mischung von 15 ml (150 mMol) Piperidin, 90 ml (120 mMol) Lithium-phenyllösung und 150 ml Äther wurden 11.9 g (100 mMol) Phenylazid zugegeben, worauf sofort heftiges Aufsieden und Dunkelfärbung der Lösung erfolgte. Anschliessend wurde noch 8 Stunden unter Rückfluss gekocht und über Nacht stehen gelassen. Nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure enthielt der salzsaure Auszug nur Piperidin. Im neutralen Anteil fanden sich 10.2 g Phenylazid, das sind 86% der eingesetzten Menge, Sdp. $53^{\circ}/10$ Torr. $n = 1.5585$ (Lit. $n = 1.5588$).

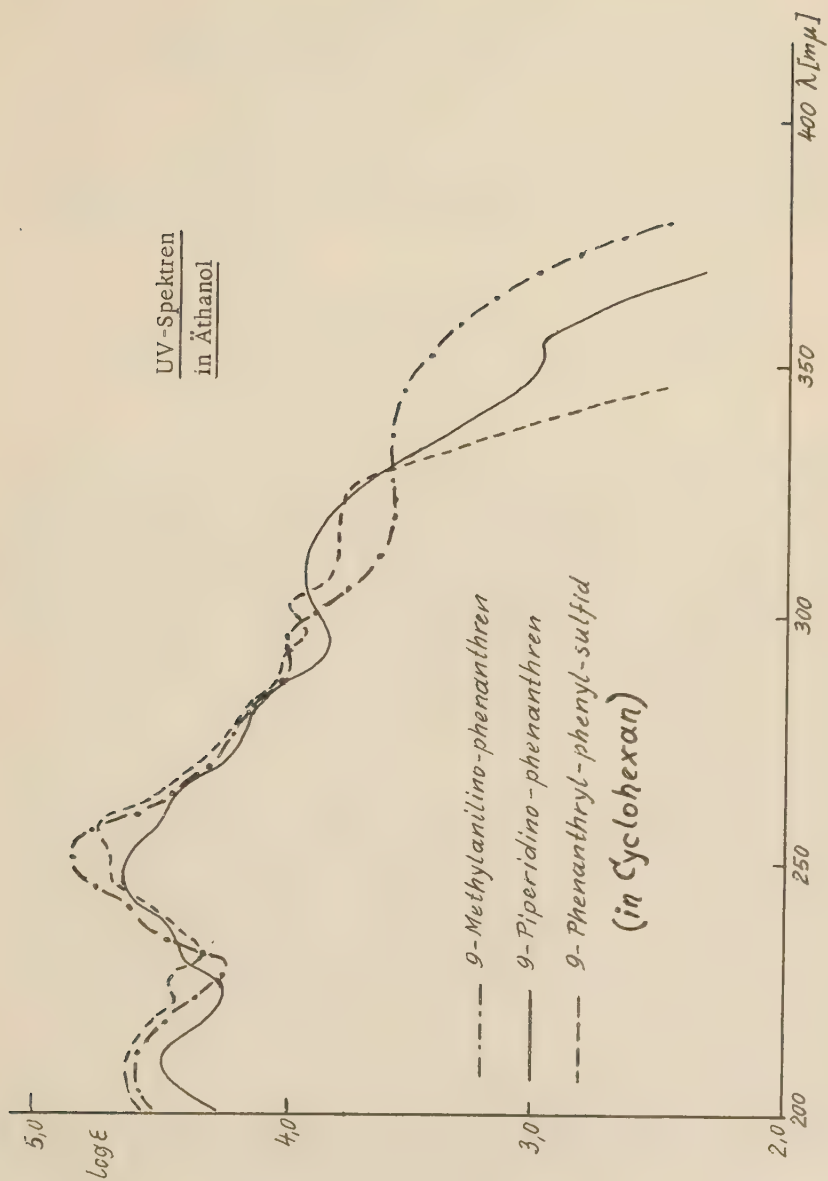
9) Umsetzung von Chlorbenzol mit Lithium-piperidid bei Gegenwart von Phenylazid.

30 g (250 mMol) Phenylazid, 13 ml (130 mMol) Piperidin, 120 ml (140 mMol) Lithium-phenyllösung, 11.3 g (100 mMol) Chlorbenzol und 250 ml Äther wurden 10 Stunden gekocht und anschliessend über Nacht stehen gelassen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure Aufarbeitung wie üblich. Als basischer Anteil fand sich nur Piperidin, dagegen kein N-Phenylpiperidin. Der neutrale Anteil (35 g) enthielt nur Phenylazid und Chlorbenzol; Sdp. des Gemisches $35^{\circ} - 52^{\circ}/10$ Torr. Das IR-Spektrum lässt neben diesen beiden Komponenten keine weiteren Verbindungen erkennen. Wenn 86% des Phenylazids zurückerhalten wurden (s. vorhergehenden Versuch), so bleiben für Chlorbenzol noch 9 g, das sind 80% der eingesetzten Menge. Es ist möglich, dass ein Teil des Chlorbenzols bei der niedrigen Destillationstemperatur nicht kondensiert wurde.

L) Konkurrenzversuche des 9-Bromphenanthrens mit Lithium-piperidid und Lithium-N-methyl-anilid

9-Methylanilino-phenanthren:

Zu einer Lösung von 48.0 g (450 mMol) N-Methylanilin in 400 ml Äther wurden 24.0 g (225 mMol) Styrol und 3.2 g (460 mMol) Lithiummetall gegeben. Nach etwa 2 Stunden Rühren war die fast sofort einsetzende Bildung von Lithium-N-methylanilid beendet. Der grün verfärbten Lösung wurden 40.0 g (150 mMol) 9-Bromphenanthren zugesetzt. Unter Rühren liess ich aus einem Tropftrichter eine Mischung von 200 mMol Lithium-phenyl (dem entsprachen 165 ml der verwendeten Lithium-phenyllösung) 20 ml (200 mMol) Piperidin und 50 ml Äther innerhalb von 3 Stunden bei Siedetemperatur zutropfen. Anschliessend wurde noch weitere 3 Stunden unter Rühren gekocht. Zur Aufarbeitung wurde der Kolbeninhalt unter guter äusserer Kühlung mit Eis sehr vorsichtig mit Wasser zersetzt, anschliessend die Ätherphase 4mal mit verdünnter Salzsäure (1 : 4) ausgeschüttelt, dann noch zweimal mit Wasser nachgewaschen.



Der salzsaure Auszug enthält das gebildete 9-Piperidino-phenanthren. Die Ätherphase lieferte nach dem Abziehen des Lösungsmittels und der übrigen niedersiedenden Neutralstoffe Äthylbenzol und Diphenyl ein bei 180°/0.01-0.001 Torr siedendes Öl, das noch dreimal nachdestilliert wurde: 15.0 g (35% d.Th.) des 9-(N-Methyl-anilino)-phenanthrens. Die Kristallisation aus Äther und Petroläther lieferte farblose Kristalle vom Schmp. 98-99°. Das zuerst erhaltene Öl kristallisierte in der Kälte auch bei mehrwöchigem Stehen nicht, es geht beim Abkühlen nur in ein zähes Glas über. Zum Unterschied von 9-Piperidino-phenanthren gibt diese Verbindung mit Pikrinsäure in Äther keinen Niederschlag.

(M4) 2.365 mg Substanz 7.680 mg CO₂, 1.288 mg H₂O

(M5) 5.332 mg Substanz 0.254 ccm N₂ bei 22°u. 722 Torr

C ₂₁ H ₁₇ N (283.4)	Ber.	C	89.03	H	6.05	N	4.95
	Gef.	C	88.62	H	6.09	N	5.23

Versuch 1

In einem 1 Ltr.-Dreihalskolben mit Rührer und Intensivkühler wurde aus 300 mMol (32.0 g) N-Methylanilin, 150 mMol (16.0 g) Styrol und 300 mMol (2.1 g) fein geschnitzelten Lithiums in 300 ml Äther eine Lithium-methylanilid-Lösung bereitet. Die Reaktion setzte fast sofort nach Zusammenbringen der Komponenten ein und ist unter ständigem Rühren nach 30 bis 60 Min. beendet. Nun wurden zur Bereitung des Lithium-piperidids 100 mMol (10.0 ml) Piperidin und 100 mMol bromidhaltiges Lithium-phenyl (80.0 ml Lithium-phenyllösung) zugefügt. Zum Schluss wurden 20 mMol (5.20 g) 9-Bromphenanthren unter starkem Rühren eingetragen.

Die vorher hellgrüne Lösung färbt sich rasch dunkelbraun. Nach fünfstündigem Kochen und Stehen über Nacht wurde unter Eiskühlung mit 200 ml Wasser hydrolysiert. Die Wasserphase wurde einmal nachgeäthert, die Ätherlösung mit KOH getrocknet und das Lösungsmittel über eine kleine Kolonne abdestilliert. Leichtflüchtige Anteile des Rückstandes (Äthylbenzol, Methylanilin und Piperidin) werden im Wasserstrahlvakuum bei 100° Badtemperatur entfernt. Aus der Lithium-phenyllösung stammendes Diphenyl wurde im Säbelkolben bei Hochvakuum abdestilliert. Der schwerflüchtige Rest wurde schliesslich ebenfalls im Hochvakuum restlos übergetrieben.

Das Destillat wurde zur quantitativen IR-Bestimmung in reinem Cyclohexan gelöst und einer Säuretrennung mit Salzsäure (1 : 2) unterworfen. 9-Methylanilino-phenanthren blieb im Cyclohexan gelöst, 9-Piperidino-phenanthren befand sich in der wässrigen Phase. Die IR-Vermessung erfolgte mit dem Leitz-Gerät. Die Substanzen lagen in 25 ml Cyclohexan gelöst vor. Schichtdicke der Fixküvette 0.2 mm. Es wurde Lösungsmittelkompensation vorgenommen.

9-Methylanilino-phenanthren wurde mittels einer Bande bei 690 cm^{-1} , 9-Piperidino-phenanthren mittels einer Bande bei 775 cm^{-1} bestimmt.

Ausbeuten: 9-(N-Methyl-anilino)-phenanthren 1.06 g (3.75 mMol)
9-Piperidino-phenanthren 1.05 g (4.0 mMol)

Versuch 2

Bei diesem Versuch wurde im Gegensatz zum vorigen Li-piperidid und Li-N-Methylanilid durch Vermischen der Basen mit bromidfreiem Li-phenyl in ätherischer Lösung gewonnen.

Ansatz: 105.0 mMol (97.5 ml) Li-phenyllösung bromidfrei
55.0 mMol (5.5 ml) Piperidin
50.0 mMol (5.35 g) N-Methyl-anilin
10.0 mMol (2.57 g) 9-Bromphenanthren
110 ml Äther

Aufarbeitung wie bei Versuch 1. Messbanden für 9-(N-Methyl-anilino)-phenanthren bei 730 und 756 cm^{-1} , für 9-Piperidino-phenanthren bei 733 , 757 und 775 cm^{-1} .

Ausbeute: 9-(N-Methyl-anilino)-phenanthren 0.205 g (0.725 mMol)
9-Piperidino-phenanthren 0.446 g (1.71 mMol)

M) Konkurrenzversuche des 9-Bromphenanthrens mit Lithium-piperidid und Lithium-dicyclohexylamid

Die Li-Basen wurden durch Zugabe der berechneten Menge Lithium-phenyl (bromidfrei) zur ätherischen Lösung von Piperidin und Dicyclohexylamin in einem 1-Ltr.-Dreihalskolben gewonnen. Das 9-Bromphenanthren wurde zur siedenden Lösung der übrigen Komponenten unter starkem Rühren zugegeben.

Ansatz: 105.0 mMol (89.0 ml) Li-phenyllösung bromidfrei
55.0 mMol (5.5 ml) Piperidin
50.0 mMol (9.05 g) Dicyclohexylamin
10.0 mMol (2.57 g) Bromphenanthren
110 ml Äther

Nach 6 Std. Kochzeit und Stehen über Nacht wurde mit Wasser hydrolysiert; aus der organischen Phase wurden das Lösungsmittel, Piperidin und Dicyclohexylamin bei 10 Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 20 ml Alkohol ausgekocht und das Unlösliche auf einem Filter gesammelt. 9-Dicyclohexylamino-phenanthren ist in Alkohol sehr schwer löslich, wie sich in der Probetrennung ergab. Es liessen sich so etwa 90 mg 9-Dicyclohexylamino-phenanthren vom Schmp. $198-200^{\circ}\text{C}$ isolieren (Lit. 30, 199°C , eine Probe selbst dargestellten Amins schmolz bei 202°C).

Aus der alkoholischen Lösung konnten nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in Cyclohexan 5.0 mMol 9-Piperidino-phenanthren infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden.
Ein zweiter Versuch unter gleichen Bedingungen lieferte etwa das gleiche Ergebnis.

Im Gegensatz zur Probetrennung, bei der eine gute Aufteilung von Piperidino- und Dicyclohexylamino-phenanthren möglich war, erschwerten hier die bei der Reaktion gebildeten Harze die Auftrennung ganz beträchtlich. Die Konkurrenzkonstante auf S. 41 stellt deshalb nur einen ungefähren Richtwert dar.

Probetrennung: 1.0071 g 9-Piperidino-phenanthren
1.0008 g 9-Dicyclohexylamino-phenanthren

Zur Trennung wurde mit 25 ml Alkohol ausgekocht und heiss filtriert; mit 5 ml heissem und 5 ml kaltem Alkohol wurde nachgewaschen. Der unlösliche Rückstand bestand aus 0.940 g 9-Dicyclohexylamino-phenanthren (94% d.Th.).
Aus dem Filtrat kristallisierten 860.3 mg 9-Piperidino-phenanthren aus. Der Rest konnte durch Eindampfen unrein erhalten werden.
Darstellung von 9-Dicyclohexylamino-phenanthren: Lit. 30

N) Konkurrenzversuche des 9-Bromphenanthrens mit Lithium-piperidid und Lithium-thiophenolat

9-Phenanthryl-phenyl-sulfid:

In einem 1-Ltr.-Dreihalskolben mit Rührer, Intensivkühler und Tropftrichter wurden 37.0 g (336 mMol) Thiophenol in 150 ml trockenem Äther gelöst und mit 336 mMol Lithium-phenyl (bromidhaltig) in 280 ml Äther in Lithium-thiophenolat übergeführt. Zu der klaren, leicht gelben Thiophenolatlösung wurden nun 96.0 g (330 mMol) 9-Bromphenanthren gegeben. Im Verlauf von 4 Std. wurde anschliessend ein Gemisch von 348 mMol Lithium-phenyl in 290 ml Äther und 39.0 ml (390 mMol) Piperidin in die siedende Lösung unter Rühren eingetropft. Im Zuge der Reaktion fällt ein dicker Niederschlag aus der tiefbraunen Lösung aus. Am nächsten Morgen wurde mit 400 ml Wasser vorsichtig hydrolysiert. Der Niederschlag, bestehend aus der gesuchten Thioverbindung, wurde abgesaugt und mit kaltem Äther gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhielt ich 45.0 g (48% d.Th.), 9-Phenanthryl-phenyl-sulfid.
Schmp. 144-145°C. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 145°C (Kofler).

(M6)	178.6 mg Substanz	140.7 mg BaSO ₄
	C ₂₀ H ₁₄ S (286.4)	Ber. S 11.20
		Gef. S 10.83

Die Ätherphase kann nach dem Ausschütteln der basischen Anteile mit verdünnter Salzsäure, Abziehen des Lösungsmittels und HV-Destillation auf Phenanthren aufgearbeitet werden. Die bis $130/10^{-3}$ Torr übergehenden Anteile wurden einmal aus Methanol umkristallisiert: 10.0 g Phenanthren (18% d.Th.) mit Schmp. 98° . Aus dem salzsauren Auszug liessen sich durch Zusatz von Alkali 5.5 g (6.4% d.Th.) 9-Piperidino-phenanthren vom Schmp. $114-116^{\circ}$ erhalten.

Versuch 1

Ansatz	105.0 mMol (89.0 ml)	Li-phenyllösung bromidfrei
	55.0 mMol (5.5 ml)	Piperidin
	50.0 mMol (5.50 g)	Thiophenol
	10.0 mMol (2.57 g)	9-Bromphenanthren
	110 ml	Äther

Das 9-Bromphenanthren wurde in die siedende Ätherlösung, die alle anderen Komponenten bereits enthielt, unter kräftigem Rühren eingetragen. Nach 6 Std. Kochen am Rückflusskühler und Stehen über Nacht wurde mit Wasser hydrolysiert. Von der ätherischen Phase wurde das Lösungsmittel abdestilliert, zum Schluss bei 100°C Badtemperatur und 10 Torr. Der Rückstand wurde in 200 ml heissem, IR-reinen Cyclohexan gelöst und das 9-Piperidino-phenanthren mit verdünnter Salzsäure (1:2) ausgeschüttelt. In der Cyclohexanschicht wurde der Thioäther nach Auffüllen auf 250 ml mittels IR-Banden bei 760 und 745 cm^{-1} bestimmt. Das gebildete 9-Piperidino-phenanthren wurde aus der salzsauren Lösung wie üblich isoliert und in 25 ml Cyclohexan vermessen.

Ausbeute:	9-Phenanthryl-phenyl-sulfid	1.450 g (5.07 mMol)
	9-Piperidino-phenanthren	0.090 g (0.345 mMol)

Versuch 2

Wiederholung des Versuchs 1

Ausbeute:	9-Phenanthryl-phenyl-sulfid	1.390 g (4.85 mMol)
	9-Piperidino-phenanthren	0.0867 g (0.332 mMol)

O) Versuche zur Additionsfähigkeit des Piperidins an 9,10-Phenanthrin

Geändert wurde bei den im folgenden beschriebenen Versuchen nur die Konzentration des Piperidins, alle anderen Versuchsbedingungen wurden konstant gehalten. Die Reaktionspartner befanden sich gegenüber 9-Bromphenanthren im mindestens fünffachen Überschuss, um während des gesamten Reaktionsablaufes weitgehend konstante Verhältnisse zu gewährleisten.

Ein Beispiel genügt als Versuchsbeschreibung.

Aus 32.0 g (300 mMol) N-Methylanilin, 16.0 g (150 mMol) Styrol und 2.1 g (300 mMol) Lithium in 300 ml Äther wurde eine Lithium-methylanilidlösung bereitet. Unter Rühren wurden nun 10.0 ml (100 mMol) Piperidin und 80 ml (100 mMol) Lithiumphenyllösung zugefügt. Anschliessend wurden die berechnete Menge des Piperidinüberschusses und 5.20 g (20 mMol) 9-Bromphenanthren eingetragen. Die vorher hellgrüne Lösung färbt sich rasch dunkelbraun. Nach 5stdg. Kochen und Stehen über Nacht wurde unter äusserer Kühlung mit Eis mit 200 ml Wasser unter kräftigem Rühren vorsichtig hydrolysiert. Die Wasserphase wurde einmal nachgeäthert, die Ätherlösung über Kaliumhydroxyd getrocknet und das Lösungsmittel über eine kleine Kolonne abdestilliert.

Leichtflüchtige Anteile des Rückstandes (Äthylbenzol, Methylanilin, Piperidin) wurden im Wasserstrahlvakuum bei 98°C Wasserbadtemperatur entfernt. Von der Lithiumphenyllösung herstammendes Diphenyl wurde im Säbelkolben unter Hochvakuum entfernt. Die schwerflüchtigen Anteile wurden schliesslich ebenfalls im Hochvakuum restlos übergetrieben. Das Reaktionsprodukt fiel als gelbes Öl an, das nach einigem Stehen teilweise oder ganz erstarrte.

Die Bestimmung der Komponenten wurde auf IR-spektroskopischen Weg vorgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde dazu vorher mit verd. Salzsäure (1:2) in säurelösliche (9-Piperidino-phenanthren) und säureunlösliche (9-Methylanilino-phenanthren) Anteile aufgeteilt. Messbanden für 9-Piperidino-phenanthren bei 733, 757 und 775 cm^{-1} , für 9-Methylanilino-phenanthren bei 730 und 756 cm^{-1} .

Standardansatz: 300 mMol Li-N-Methyl-anilid, 100 mMol Li-piperidid und 20 mMol 9-Bromphenanthren.

Vers. Nr.	Zusatz an freiem Piperidin (mMol)	Ausbeuten an	
		9-Methylanilino-	9-Piperidino phenanthren
1	0	1.06 g (18.8%)	1.05 g (20.0%)
2	100	950 mg (16.8%)	1.72 g (33.0%)
3	200	440 mg (7.7%)	1.06 g (20.3%)
4	300	710 mg (12.5%)	2.20 g (42.0%)
5	450	423 mg (7.5%)	2.09 g (40.0%)
6	600	396 mg (7 %)	3.12 g (60.0%)

Versuche mit bromidfreiem Li-piperidid.

Zum Unterschied von den obigen Versuchen wurde hier Li-piperidid und Li-methylanilid durch Vermischen der ätherischen Lösungen der Basen mit bromidfreiem Li-phenyl gewonnen.

<u>Standardansatz:</u>	105.0 mMol (97.5 ml)	Li-phenyllösung bromidfrei
	55.0 mMol (5.5 ml)	Piperidin
	50.0 mMol (5.35 g)	N-Methyl-anilin
	10.0 mMol (2.57 g)	9-Bromphenanthren
	110 ml	Äther

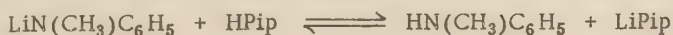
Vers. Nr.	Zusatz an freiem Piperidin (mMol)	Ausbeute an	
		9-Methylanilino- phenanthren	9-Piperidino-
7	0	205 mg (7.3%)	0.446 g (17.1%)
8	50	290 mg (10.2%)	1.320 g (50.5%)

Versuch zur Umsetzung von 9-Bromphenanthren mit Lithium-methylanilid.

Der Versuch sollte zeigen, ob Lithium-methyl-anilid auch allein mit Bromphenanthren zu reagieren vermag. Ausser Phenanthren konnte kein Reaktionsprodukt bei der Umsetzung in siedendem Äther festgestellt werden, vor allem kein 9-Methylanilino-phenanthren. Aus 13 g 9-Bromphenanthren wurden 10.9 g eines bei 145° -175°/0.9 Torr siedendes Gemisch aus Phenanthren und der 9-Bromverbindung zurückerhalten.

Umsetzung von 9-Bromphenanthren mit Lithium-methylanilid bei Gegenwart von Piperidin.

Der Versuch sollte klären, ob das folgende Gleichgewicht nennenswerte Qualitäten des Lithium-piperidids enthält:



Lithium-piperidid sollte aus 9-Bromphenanthren das Arin freisetzen und wie üblich weiterreagieren. Eine derartige Reaktion konnte nicht beobachtet werden.

10.7 g (100 mMol)	N-Methylanilin
0.80 g(110 mMol)	Lithium
5.0 g(50 mMol)	Styrol
10.0 ml(100 mMol)	Piperidin
13.0 g(50 mMol)	9-Bromphenanthren
150 ml	Äther

Nach Zugabe des Bromphenanthrens wurde rasche Dunkelfärbung der vorher hellgrünen Lösung beobachtet. Es wurde zweieinhalb Std. unter Rückfluss gekocht und dann über Nacht stehen gelassen. Nach der Hydrolyse fanden sich in der Wasserphase 20% des als Bromphenanthren eingesetzten Broms als Bromid. Aus der Ätherphase wurden 11.3 g eines Gemisches von Bromphenanthren und Phenanthren isoliert. 9-Piperidino-phenanthren oder 9-Methyl-anilino-phenanthren war nicht nachweisbar.

P) Umsetzung von 1-Fluornaphthalin mit Lithium-piperidid und Piperidin in wechselnden Konzentrationen

Versuchsbeschreibung:

Da im Zuge der Reaktion Lithium-piperidid verbraucht wird, war es nötig, um während des ganzen Reaktionsablaufes das Verhältnis Lithium-piperidid/Piperidin konstant zu halten, das Lithium-piperidid im zehnfachen Überschuss gegenüber Fluornaphthalin anzuwenden. Das Verhältnis Lithium-piperidid/Piperidin wurde bei den einzelnen Versuchen variiert, die Konzentration an Piperidin dabei aber konstant gehalten. Sämtliche Versuche wurden nach unten angegebener Vorschrift behandelt.

Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung.

In einem 1-Ltr.-Dreihalskolben mit Intensivrückflusskühler wurde zu der berechneten Menge absoluten Äthers die erforderliche Menge Lithium-phenyllösung und scharf getrocknetes Piperidin gegeben, gerührt und das Fluornaphthalin, das in einem kleinen Reagensgläschen abgewogen wurde, mitsamt dem Glas eingeworfen. Nach ein bis drei Tagen Kochzeit (steigend mit abnehmender Lithium-piperidid-Konzentration) wurde noch im Kolben unter äusserer Eiskühlung mit Salzsäure 1:2.5 vorsichtig angesäuert, die abgetrennte Ätherschicht weitere dreimal mit Salzsäure extrahiert und verworfen. Die vereinigten sauren Auszüge wurden einmal mit Äther durchgeschüttelt, unter Eiskühlung mit einem Überschuss Natronlauge versetzt und sechsmal ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Kaliumhydroxyd getrocknet und über eine kleine Kolonne abdestilliert. Piperidin wurde im Wasserstrahlvakuum bei 100°C entfernt, und der Rückstand im Hochvakuum aus einem kleinen Kölbchen zur groben Reinigung ebenfalls restlos überdestilliert.

Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses geschah auf infrarotspektroskopischem Weg. Es wurden jeweils etwa 500 mg Substanz in 10 ml Cyclohexan gelöst und die Absorption zwischen 12 und 14 μ gemessen. Zur Gehaltsbestimmung wurde für das α -Isomere die Bande bei 12.94 μ für das β -Isomere die bei 13.45 μ herangezogen. Sämtliche Messungen wurden mit unabhängigen Einwaagen doppelt ausgeführt. Die Aufstellung der Eichgeraden geschah mittels zehn Isomerenmischen bekannten Gehaltes.

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 1

1.46 g (10 mMol) α -Fluornaphthalin; 83.0 ml (100 mMol) Lithium-phenyllösung;
20.0 ml (200 mMol) Piperidin; 97.0 ml Äther.

Gesamtvolumen 200 ml. Durch Nachfüllen des verdampften Äthers wurde das Gesamtvolumen hier, wie bei allen anderen Versuchen, während der gesamten (eintägigen) Kochzeit konstant gehalten.

Konzentration an Piperidin 0.50 molar.

Rohausbeute an Naphthylpiperidinen 1.69 g (80% auf Fluornaphthalin).

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 2

1.46 g (10 mMol) α -Fluornaphthalin; 83.0 ml (100 mMol) Lithium-phenyllösung;
30 ml (300 mMol) Piperidin; 287 ml Äther.

Gesamtvolumen 400 ml.

Die Farbe der Lösung ging während der Reaktion in ein mittleres Braun über, bei der Aufarbeitung konnte kaum Harzbildung festgestellt werden, im Gegensatz zum ersten Versuch.

Konzentration an Piperidin 0.50 molar.

Rohausbeute an Naphthylpiperidinen 2.05 g (97% auf Fluornaphthalin).

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 3

1.46 g (10 mMol) α -Fluornaphthalin; 83.0 ml (100 mMol) Lithium-phenyllösung;
40 ml (400 mMol) Piperidin; 477 ml Äther.

Gesamtvolumen 600 ml

Bei der Zugabe des Piperidins trat ein geringer Niederschlag auf, der beim anschließenden Kochen wieder in Lösung ging; eine Erscheinung, die sich bei den folgenden Versuchen steigerte. Die Farbe der Lösung bei Beendigung der Reaktion war gelb; Harzbildung war bei der Aufarbeitung nicht mehr feststellbar.

Konzentration an Piperidin 0.50 molar.

Rohausbeute an Naphthylpiperidinen 1.95 g (92.5% auf Fluornaphthalin).

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 4

975 mg (6.66 mMol) α -Fluornaphthalin; 55.5 ml (66.6 mMol) Lithium-phenyllösung;
33.4 ml (334 mMol) Piperidin; 445 ml Äther.

Gesamtvolumen 535 ml.

Die Farbe der Lösung war bei Beendigung der Reaktion gelb, keine Harzbildung, dies gilt auch für alle nachfolgenden Versuche.

Konzentration an Piperidin 0.50 molar.

Rohausbeute an Naphthylpiperidinen 1.41 g (100% auf Fluornaphthalin).

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 5

1.10 g (7.5 mMol) α -Fluornaphthalin; 62.5 ml (75 mMol) Lithium-phenyllösung;
45.0 ml (450 mMol) Piperidin; 643 ml Äther.

Gesamtvolumen 750 ml.

Konzentration an Piperidin 0.50 molar.

Rohausbeute an Naphthylpiperidinen 1.54 g (97% auf Fluornaphthalin).

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 6

730 mg (5 mMol) α -Fluornaphthalin; 41.7 ml (50 mMol) Lithium-phenyllösung;
35.0 ml (350 mMol) Piperidin; 522 ml Äther.

Gesamtvolumen 600 ml.

Konzentration an Piperidin 0.50 molar.

Rohausbeute an Naphthylpiperidinen 1.00 g (95% auf Fluornaphthalin).

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 7

730 mg (5 mMol) α -Fluornaphthalin; 41.7 ml (50 mMol) Lithium-phenyllösung;
40.0 ml (400 mMol) Piperidin; 618 ml Äther.

Gesamtvolumen 700 ml.

Konzentration an Piperidin 0.50 molar.

Rohausbeute an Naphthylpiperidinen 1.06 g (100% auf Fluornaphthalin).

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 8

585 g (4 mMol) α -Fluornaphthalin; 33.4 ml (40 mMol) Lithium-phenyllösung;
36.0 ml (360 mMol) Piperidin; 570 ml Äther.

Gesamtvolumen 640 ml.

Konzentration an Piperidin 0.50 molar.

Rohausbeute an Naphthylpiperidinen 800 mg (95% auf Fluornaphthalin).

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 9

486 mg (3.33 mMol) α -Fluornaphthalin; 27.8 ml (33.3 mMol) Lithium-phenyl-
lösung; 33.0 ml Piperidin (330 mMol); 538 ml Äther.

Gesamtvolumen 600 ml.

Konzentration an Piperidin 0.50 molar.

Rohausbeute an Naphthylpiperidinen 710 mg (100% auf Fluornaphthalin).

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 10

486 mg (3.33 mMol) α -Fluornaphthalin; 27.8 ml (33.3 mMol) Lithium-phenyl-
lösung; 36.6 ml (366 mMol) Piperidin; 600 ml Äther.

Gesamtvolumen 666 ml.

Konzentration an Piperidin 0.50 molar.

Rohausbeute an Naphthylpiperidinen 720 mg (102% auf Fluornaphthalin).

Die Ergebnisse der IR-Vermessung finden sich in der Tabelle im theoretischen Teil.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind älteren Datums und wurden ohne nennenswerten Lithium-piperidid-Überschuss gegenüber Fluornaphthalin durchgeführt. Das Verhältnis Lithium-piperidid : Piperidin unterlag demzufolge während der Reaktion einer starken Änderung.

Für die Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung gilt das schon vorher Gesagte.

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 1

7.8 g (50 mMol) α -Fluornaphthalin; 11 g (130 mMol) Piperidin;

53.5 ml (65 mMol) Lithium-phenyllösung; 50.5 ml Äther.

Gesamtvolumen 124 ml.

Konzentration an Piperidin 0.525molar.

Ausbeute an Naphthylpiperidinen 66% d.Th. = 7.0 g.

β -Naphthylpiperidin 64%.

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 2.25

7.8 g (50 mMol) α -Fluornaphthalin; 17.8 g (145 mMol) Piperidin;

53.5 ml (65 mMol) Lithium-phenyllösung; 195 ml Äther.

Gesamtvolumen 276 ml.

Konzentration an Piperidin 0.525molar.

Ausbeute an Naphthylpiperidinen 9.2 g (87% d.Th.)

β -Naphthylpiperidin 58.8%

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 5

7.8 g (50 mMol) α -Fluornaphthalin; 33 g (390 mMol) Piperidin;

53.5 ml (65 mMol) Lithium-phenyllösung; 520 ml Äther.

Gesamtvolumen 620 ml.

Konzentration an Piperidin 0.525molar.

Ausbeute an Naphthylpiperidinen 9.0 g (85% d.Th.)

β -Naphthylpiperidin 42%.

Lithium-piperidid : Piperidin = 1 : 7

3.9 g (25 mMol) α -Fluornaphthalin; 22 g (260 mMol) Piperidin;

26.7 ml (32.5 mMol) Lithium-phenyllösung; 376 ml Äther.

Gesamtvolumen 432 ml.

Konzentration an Piperidin 0.525molar.

Ausbeute an Naphthylpiperidinen 3.8 g (72% d.Th.)

β -Naphthylpiperidin 35%.

Q) Versuche mit Dibrom-cyclohexen

Umsetzung von 1,2-Dibrom-cyclohexen-1 mit Natrium in siedendem Xylol.

FAVORSKY (Lit. 24) hat Dibrom-cyclohexen mit einer Reihe von Metallen (Zn-Staub, Cu, Ca, Ag molekular, Zn-amalgam, Al-amalgam) in Reaktion zu bringen versucht, dabei aber nur mit Natrium in Äther bei mehrtägiger Reaktionsdauer Umsatz zu Dodekahydrotriphenylen (Ausbeute nicht angegeben) und weiteren, nicht charakterisierten Produkten erhalten.

Die Umsetzung wurde jetzt auch in Xylol bei Siedehitze versucht. Das verwendete Xylol wurde zur Reinigung und Trocknung einen Tag mit Natriummetall unter Rückfluss gekocht und anschliessend destilliert. Die Reaktion selbst wurde unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen. 3 g blankes Natrium (130 mMol) wurden durch kräftiges Rühren in 100 ml siedendem Xylol fein verteilt und dazu im Laufe einer Stunde die Lösung von 4.8 g (20 mMol) Dibrom-cyclohexen in 20 ml Xylol bei Siedetemperatur zugetropft. Es trat sofort eine intensive, auf den Niederschlag beschränkte Blaufärbung auf. Sobald alles Dibrom-cyclohexen zugegeben war, wurde die Reaktionsmischung abgekühlt, über Glaswolle filtriert, der Rückstand mehrmals mit siedendem Xylol ausgewaschen, in Methanol gelöst und in Wasser gegossen, das sich dabei abscheidende Xylol mit dem anderen vereinigt. Anschliessende Destillation lieferte 600 mg eines halbfesten, im Vakuum erst bei über 200°C Ölbadtemperatur übergehenden Öles. Der Kolbenrückstand betrug 1 g. Aus dem Destillat konnten durch Umkristallisieren aus Benzol 150 mg reines Dodekahydrotriphenylen (10% d.Th.) mit Schmp. 230° gewonnen werden; Mischung 230°. Weitere Kristallisate fielen klebrig an.

Versuch zur Einwirkung von Mg-spänen auf Dibrom-cyclohexen

Das Magnesium wurde einmal mit Jod und Äthyljodid aktiviert, das andere-mal wurde ein nach BAEYER aktiviertes Magnesium verwendet. In beiden Fällen konnte auch nach bis zu siebenstündigem Rückflusskochen kein Umsatz bemerkt werden. Nach Eingiessen in Wasser wurde das eingesetzte Dibrom-cyclohexen in beiden Fällen mit 92% Ausbeute rein zurückerhalten.

Umsatz von 1,2-Dibrom-cyclohexen-1 mit Lithium-phenyl in Äther

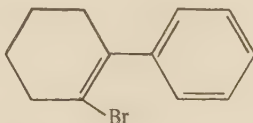
30 g (125 mMol) Dibrom-cyclohexen wurden in 100 ml absoluten Äther gelöst. Zu dieser Lösung wurde bei Zimmertemperatur innerhalb 3 Stunden unter Rühren eine Lösung von 146 mMol Lithium-phenyl in 200 ml Äther zugetropft. Nach 3 Stdn. Rückflusskochen war die Lösung durch einen Niederschlag getrübt und wurde durch Aufgiessen auf Trockeneis carboxyliert. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht stehen.

Mit Sodalösung wurde die Ätherschicht zur Entfernung etwaiger Säuren mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fielen aus dieser Lösung keine schwerlöslichen Säuren aus. Die ätherische Schicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet, und der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Anschliessende Vakuumdestillation lieferte 6 g Brombenzol (Sdp. $41^{\circ}\text{C}/10$ Torr; $n^{19} = 1.5583$ Lit. $n^{19} = 1.5608$) und nach zweimal wiederholter Destillation 5.0 g eines bei $190-192^{\circ}\text{C}/10$ Torr übergehenden, sehr zähen, leicht gelben Öles. Ausserdem fiel noch ein bei $145-150^{\circ}\text{C}/10$ Torr siedendes Öl an, aus dem durch mehrmalige Destillation schliesslich 3.0 g einer bei $145-147^{\circ}\text{C}/10$ Torr siedender Verbindung abgetrennt werden konnte.

Untersuchung der bei $145-147^{\circ}\text{C}/10$ Torr siedenden Verbindung

Halogenbestimmung gef. 32.7% Brom

Die Molekulargewichtsbestimmung nach RAST ergab einen Wert von 225. Daraus ergibt sich eine Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Br}$ (Ber. Br 33.7). Die Verbindung lässt sich mit wässriger, sodaalkalischer Kaliumpermanganatlösung in der Hitze oxydieren und liefert dabei Benzoesäure und Oxalsäure. Brom in Chloroform wird nur sehr zögernd aufgenommen. Im IR-Spektrum finden sich die Banden für einen monosubstituierten Benzolkern. Aus diesen Ergebnissen und der Darstellung, ergibt sich folgende Strukturformel:



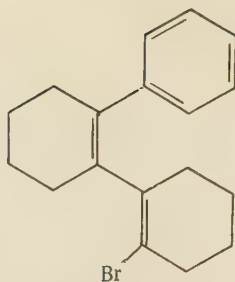
(M1) 3.731 mg Substanz 8.378 mg CO_2 ; 1.860 mg H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Br}$ (237.1)	Ber.	C	60.78	H	5.52
	Gef.	C	61.28	H	5.57

Untersuchung der bei $190-192^{\circ}\text{C}/10$ Torr siedenden Verbindung

Halogenbestimmung gef. 24.4% Brom

Die Molekulargewichtsbestimmung nach RAST ergab einen Wert von 296. Daraus ergibt sich eine Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Br}$ (Ber. Br 25.2). Die Verbindung entfärbt Brom in Chloroform fast momentan und reduziert alkalische Kaliumpermanganatlösung. Im IR-Spektrum finden sich die Banden für einen monosubstituierten Benzolkern. Aus diesen Ergebnissen und der Darstellung ergibt sich folgende mutmassliche Strukturformel:



(M2)	4.024 mg Substanz	10.088 mg CO ₂ ,	2.376 mg H ₂ O
	C ₁₈ H ₂₁ Br (317.3)	Ber. C 68.10	H 6.62
		Gef. C 68.41	H 6.60

Aus der Dichte bei Zimmertemperatur von 1.24 und dem Brechungsindex $n^{20} = 1.5846$ errechnet sich eine Molrefraktion von 85.8. Obige Formel verlangt eine solche von 84.15.

Literaturverzeichnis

- 1) J. Meisenheimer, Liebigs Ann.Chem. 323, 205 (1902).
- 2) J.D. Roberts, H.E. Simmons jr., L.A. Carlsmith, C.W. Vaughan,
J.Amer.chem.Soc. 75, 3290 (1953).
- 3) C.K. Ingold, G.W. King, J.chem.Soc. (London), 1954, 2991.
- 4) R. Huisgen, H. Rist, Liebigs Ann.Chem. 594, 137 (1955).
- 5) G. Wittig, R. Ludwig, Angew.Chem. 68, 40 (1956).
- 6) R. Huisgen, H. König, Ber.dtsch.chem.Ges. 92, 203 (1959);
92, 424 (1959); 92, 429 (1959).
- 7) J.D. Roberts, D.A. Semenow, H.E. Simmons, L.A. Carlsmith
J.Amer.chem.Soc. 78, 601 (1956).
- 8) H. Gilman, R.D. Gorsich, J.Amer.chem.Soc. 77, 3919 (1955).
- 9) R. Huisgen, J. Sauer, Ber.dtsch.chem.Ges. 92, 192 (1959).
- 10) Th. Curtius, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 1263 (1893).
- 11) G. Wittig, W. Merkle, Ber.dtsch.chem.Ges. 76, 110 (1943).
- 12) R. Huisgen, L. Zirngibl, Ber.dtsch.chem.Ges. 91, 1438 (1958).
- 13) R. Huisgen, J. Sauer, Ber.dtsch.chem.Ges. 91, 1453 (1958).
- 14) R. Huisgen, J. Sauer, A. Hauser, Angew.Chem. 69, 267 (1957).
- 15) R. Huisgen, J. Sauer, A. Hauser, Ber.dtsch.chem.Ges. 91, 2366 (1958)
- 16) R. Huisgen, L. Zirngibl, Ber.dtsch.chem.Ges. 91, 2375 (1958).
- 17) R. Huisgen, J. Sauer, Angew.Chem. 69, 390 (1957).
- 18) J.F. Bunnet, T.K. Brotherton, J.Amer.chem.Soc. 78, 6265 (1956).
- 19) R. Huisgen, J. Sauer, W. Mack, L. Ziegler, Ber.dtsch.chem.Ges. 92, 441 (1959).
- 20) S.J. Cristol, R.F. Helmreich, J. Amer. chem. Soc. 77, 5034 (1955).
- 21) G. Wittig, G. Harboth, Ber.dtsch.chem.Ges. 77B, 306 (1944).
- 22) J. Sauer, R. Huisgen, A. Hauser, Ber.dtsch.chem.Ges. 91, 1461 (1958).
- 23) A.E. Favorsky, W. Boshowsky, Liebigs Ann.Chem. 390, 122 (1912).
- 24) H. Gilman, A.H. Haubein, H. Hartzfeld, J.org.Chemistry 19, 1034 (1954).
- 25) K. Ziegler et al., Liebigs Ann.Chem. 511, 64 (1954);
Houben-Weyl IV/2 760.
- 26) G.W. Wheland, Resonance in organic Chemistry, New York 1955
- 27) H.O. Pritchard, F.H. Sumner, Proc.Roy.Soc. (London) A 226, 128 (1954).
- 28) A.T. Bottini, J.D. Roberts, J.Amer.chem.Soc. 79, 1458 (1957).
- 29) G. Wittig, G. Harboth, Ber.dtsch.chem.Ges. 77, 318 (1944).
- 30) A. Hauser, Dissertation München 1959.

Lebenslauf

Am 3. Juli 1932 wurde ich in München als Sohn des Lichtspielvorführers Wilhelm Mack und seiner Ehefrau Emma geb. Dilser geboren.

In der Zeit von 1938 bis 1943 besuchte ich die Volksschule in München. Meine weitere Ausbildung erhielt ich dann an der Adolf-Wagner-Oberschule in Landsberg am Lech und ab 1945 an der Klenzeoberrealschule zu München. Am 17. Juli legte ich dort die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1952/53 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München. Am 14. Februar 1955 legte ich die Diplom-Vorprüfung und am 16. November 1956 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Seit dieser Zeit war ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen mit der Anfertigung meiner Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt.

Am 1.1.1959 wurde ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle beauftragt.

